



SYNTHÈSE ASSISTÉE PAR FAISCEAUX D'IONS D'AGRÉGATS DANS LES VERRES (ARGENT ET CHALCOGÉNURES DE PLOMB)

Roch Espiau de Lamaestre

► To cite this version:

Roch Espiau de Lamaestre. SYNTHÈSE ASSISTÉE PAR FAISCEAUX D'IONS D'AGRÉGATS DANS LES VERRES (ARGENT ET CHALCOGÉNURES DE PLOMB). Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT: . tel-00068157

HAL Id: tel-00068157

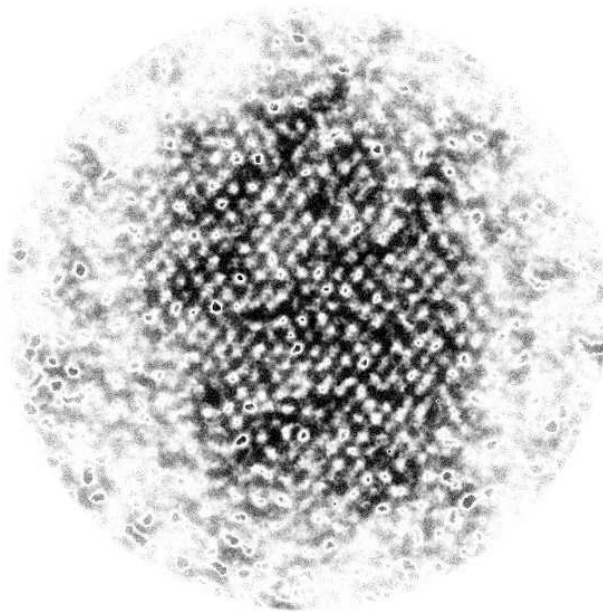
<https://theses.hal.science/tel-00068157>

Submitted on 10 May 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats dans les verres



Roch ESPIAU DE LAMAËSTRE

2005

UNIVERSITÉ DE PARIS SUD
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE DE PHYSIQUE DES SOLIDES ET DES
MILIEUX DENSES

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI

par
Roch ESPIAU DE LAMAËSTRE

Synthèse assistée par faisceau d'ions d'agrégats
dans les verres
(Argent et Chalcogénures de Plomb)

Soutenue le 28 Avril 2005 devant la Commission d'Examen :

Dr	Jacqueline BELLONI	Présidente
Dr.	Harry BERNAS	Directeur de thèse
Prof.	Christophe DELERUE	Rapporteur
Dr	Lina ECHEVERRIA	
Dr.	Karl-Heinz HEINIG	Rapporteur
Prof.	Fancesco PRIOLO	

C.S.N.S.M. ORSAY

Table des matières

INTRODUCTION	7
1 Physico-chimie de la précipitation	10
1.1 Thermodynamique des transitions de phase	10
1.1.1 Équation de Gibbs-Thompson	12
1.2 Physique de la croissance	13
1.2.1 Germination	15
1.2.2 Croissance	18
1.2.3 Mûrissement	21
2 Précipitation dans les verres	25
2.1 Structure des verres	25
2.1.1 Ordre à courte distance	26
2.1.2 Ordre à moyenne distance	29
2.1.3 Cas des verres d'oxydes : formateurs et modificateurs de réseau	29
2.2 Propriétés d'oxydo-réduction dans les verres	30
2.2.1 Oxydation-réduction dans les verres	31
2.2.2 Quid des propriétés redox en dessous de la température de fusion ? . .	33
2.2.3 Redox et irradiation	35
2.3 Propriétés de diffusion	35
2.3.1 Diffusion des gaz rares et des molécules	36
2.3.2 Diffusion ionique	36
2.4 Précipitation dans les verres versus théorie classique de la germination/croissance	38
2.4.1 Agrégats métalliques	39
2.4.2 Agrégats semiconducteurs	40
3 Effets de rayonnements ionisants	44
3.1 Interaction ion-matière	44
3.1.1 Cinématique et dynamique de l'interaction à deux corps : définitions .	45
3.1.2 Ralentissement nucléaire	49
3.1.3 Ralentissement électronique	50
3.1.4 Statistique de dépôt d'énergie	52
3.2 Densité d'énergie déposée (DED)	53
3.2.1 Irradiation γ	53
3.2.2 Comparaison des DED	54
3.3 Relation entre DED et défauts	57
3.4 Implantation/Irradiation de verres d'oxydes	59
3.4.1 Principaux défauts dans les silicates	59
3.4.2 Formation de défauts stables après irradiation par des photons	61

3.4.3	Irradiations par des ions	66
4	Techniques expérimentales	71
4.1	Synthèse de verres	71
4.1.1	Verres à l'argent	71
4.1.2	Verres au <i>Pb</i>	72
4.1.3	Préparation des échantillons	72
4.2	Implantation-Irradiation	73
4.2.1	Intérêt pour cette étude	73
4.2.2	Problème de l'écoulement des charges sous faisceau	73
4.2.3	Problème d'échauffement sous faisceau	74
4.2.4	Irradiations à froid	75
4.2.5	Irradiation γ	76
4.3	Mesure par Microscopie Électronique en Transmission	76
4.3.1	Préparation des échantillons	76
4.3.2	Observation de la croissance en microscopie conventionnelle	76
4.3.3	Étalonnage des épaisseurs des échantillons MET	78
4.3.4	MET Haute Résolution (METHR)	81
4.4	Mesures des profils de concentration	82
4.4.1	Complémentarité RBS/SIMS	83
4.4.2	Profilométrie SIMS	83
4.5	Spectroscopie Optique	86
4.5.1	Absorption Optique	86
4.5.2	Photoluminescence (PL)	87
4.6	Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	88
4.6.1	Montage	88
4.6.2	Paramètres de mesure	89
4.6.3	Quantification	89
5	Contrôle de la précipitation d'agrégats métalliques par irradiation	90
5.1	Introduction	91
5.1.1	Effets d'irradiation ionique	91
5.1.2	Diffusion de l'argent dans les verres silicates	93
5.2	Mécanismes de germination après irradiation	94
5.2.1	Les verres photosensibles	94
5.2.2	Résultats expérimentaux	96
5.2.3	Discussion	105
5.3	Cas de fortes DED : irradiation ionique	113
5.3.1	Croissance contrôlée par irradiation ionique	113
5.3.2	État du verre après irradiation par des ions	120
5.3.3	Effet de la DED sur la précipitation	123
5.3.4	Dynamique de la précipitation	124
5.3.5	Question de l'effet de la nature du ralentissement	124
5.4	Conclusion	125
6	Effet du redox des chalcogènes sur la croissance d'agrégats de chalcogénures de plomb	127
	Effect of diffusion on ion beam-synthesized PbS nanocrystals (<i>Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B</i>)	129
	Diffusion properties of chalcogens (S, Se, Te) into pure silica (<i>J. Non-Cryst. Solids</i>)	134

How chemistry affects the ion beam synthesis of PbS nanocrystals (<i>Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B</i>)	140
Synthesis of lead chalcogenide nanocrystals by sequential implantation in silica (<i>J. Phys. Chem. B</i>)	143
7 Comportement asymptotique de la distribution de taille d'agrégats obtenus par implantation	152
7.1 Introduction	152
7.1.1 Distribution lognormale de taille en physique de la croissance	152
7.1.2 Approche théorique de la croissance de systèmes inhomogènes	154
7.2 Résultats expérimentaux	155
7.2.1 Choix de la fluence d'implantation	155
7.2.2 Comment une distribution de taille d'agrégats devient lognormale - Expériences	157
7.2.3 Distribution asymptotique de taille de forme lognormale	160
7.2.4 Germination/croissance d'agrégats en dehors du profil d'implantation	162
7.3 Discussion	164
7.3.1 Lien entre mécanismes de précipitation et forme de la distribution asymptotique de taille	165
7.3.2 Perte de mémoire de la situation initiale - Entropie de distribution	166
7.3.3 Croissance et maximisation de l'entropie	168
7.3.4 Entropie et croissance à partir d'un profil implanté	169
7.4 Conclusion	171
8 Nouvelle synthèse et propriétés optiques de nanocristaux de <i>PbS</i> dans les verres	172
8.1 Nouvelle synthèse de <i>PbS</i> dans les verres par implantation de soufre dans des verres au <i>Pb</i>	173
8.2 Structure électronique d'agrégats de <i>PbS</i>	179
8.2.1 Confinement d'excitons	179
8.2.2 Relation taille-gap pour des agrégats de <i>PbS</i>	179
8.2.3 Structure fine	180
8.3 Émission optique d'agrégats de <i>PbS</i>	182
8.3.1 Propriétés de luminescence	183
8.3.2 Étude expérimentale de l'émission de nanocristaux de <i>PbS</i>	184
CONCLUSION	188
ANNEXES	192
A Propriétés des chalcogènes et du <i>Pb</i> dans les verres d'oxydes	192
A.1 Acido-basicité des verres d'oxydes	192
A.1.1 Définition de l'état redox des ions <i>M</i>	192
A.1.2 Définition de la basicité d'un verre d'oxyde	192
A.1.3 Effet de la pression partielle d'oxygène	193
A.1.4 Effet de la température	193
A.2 Propriétés des chalcogènes dans les oxydes	194
A.2.1 Propriétés redox	194

A.3	Propriétés du plomb dans les silicates	197
B	Propriétés optiques des nanocristaux	198
B.1	Introduction	198
B.1.1	Discrétisation des niveaux d'énergie - confinement quantique	199
B.1.2	Réponse optique d'agrégats : constante diélectrique	200
B.1.3	Agrégats enfouis dans des diélectriques : constante diélectrique effective	202
B.2	Résonance plasmon d'agrégats métalliques	203
B.2.1	Introduction	203
B.2.2	Modèle de Mie	204
B.2.3	Modèles de constantes diélectriques	206
B.2.4	Corrections	209
B.2.5	Agrégats d'argent dans une matrice vitreuse	210
B.3	Propriétés optiques d'agrégats semiconducteurs	215
B.3.1	Approximation de la masse effective	216
B.3.2	Améliorations du modèle de masse effective	218
B.3.3	Calculs alternatifs	220
B.3.4	Spectroscopie optique de nanocristaux semiconducteurs	222
C	Accélérateur d'ions	225
C.1	Implanteur IRMA	225
C.2	L'accélérateur d'ions ARAMIS	225
D	Microscopie Électronique en Transmission	228
D.1	Formation de l'image en MET	228
D.1.1	Problème de contraste	230
D.1.2	Problème de résolution	231
D.2	Protocoles de préparation des coupes transverses MET	232
D.2.1	Protocole pour la silice pure	232
D.2.2	Protocole pour les silicates	233
E	Analyse des surfaces par faisceaux d'ions	235
E.1	Principe du SIMS	235
E.2	Éléments de RBS	236
E.2.1	Dosage	237
E.2.2	Étalonnage perte d'énergie-profondeur dans le cas du Pb dans la silice pure	238
F	À propos de la distribution lognormale de probabilité	241
F.1	Définition	241
F.2	Estimation de la moyenne et de l'écart type géométrique d'une lognormale - Intervalles de confiance	242
G	Simulation numérique de la diffusion	244
H	Programme de traitement des images MET	248
H.1	Traitement individuel des images	248
H.2	Synthèse des données	249
H.3	Distributions partielles	252
H.4	Variations locales des premiers moments de distribution	253
H.5	Calcul et tracé de fonction de répartition	255

I	Elements théoriques de RPE	258
I.1	Spin dans un champ magnétique	258
I.2	Le facteur Zeeman g	259
I.3	L'interaction hyperfine	260
I.4	Anisotropie	260
	BIBLIOGRAPHIE	262

Introduction

Ce travail porte d'abord sur les mécanismes microscopiques de synthèse d'agrégats dans les verres. L'intérêt des agrégats concerne à la fois l'étude de leurs propriétés physiques, dominées par les effets du confinement quantique des porteurs et l'importance grandissante de l'influence de la surface, et leurs applications potentielles. Les agrégats ont des propriétés thermodynamiques, optiques et électroniques originales [1], qui sont intermédiaires entre celles du matériau massif et celles de atomes [2, 3]. Leurs propriétés électroniques gardent une certaine parenté avec celles du matériau massif : dans les agrégats semiconducteurs on observe une discrétisation plus marquée des niveaux d'énergie que dans les agrégats métalliques de taille comparable. La nature de la structure électronique détermine les propriétés optiques des agrégats. Dans les agrégats métalliques, la densité d'état est trop forte pour observer les transitions individuelles entre les niveaux, et ce sont les oscillations collectives des électrons de conduction que l'on observe sous la forme d'une résonance plasmon. Dans les semiconducteurs, le confinement quantique de l'exciton renforce la force d'oscillateur des premières transitions optiques ainsi que leur décalage vers le bleu. Ces objets sont ainsi des émetteurs efficaces à une longueur d'onde ajustable, à condition de savoir gérer les paramètres de la synthèse. Par exemple, des agrégats de PbS de 3,5 nm de rayon ont un gap effectif à 1,5 μm , ce qui en fait un bon candidat pour la fabrication de nouveaux matériaux pour les télécommunications, à condition d'obtenir un contrôle précis de leur croissance (taille et distribution de taille).

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse d'agrégats dans des matrices diverses [2]. On peut par exemple les synthétiser en solution par des méthodes de chimie des polymères et des organométalliques. L'avantage de ces méthodes réside dans la possibilité d'atteindre des distributions de taille très étroites et de contrôler les états de surface par des ligands appropriés. Du point de vue de leur utilisation dans les applications, le problème de ces méthodes réside dans l'insertion des agrégats dans des matrices durables. Le procédé sol-gel permet en principe d'inclure les nanoparticules dans le *gel*, mais le recuit nécessaire de ce dernier pour obtenir le *sol* conduit à un élargissement de la distribution de taille. Une autre solution consiste à les faire croître directement dans des verres inorganiques. La synthèse traditionnelle consiste à introduire les précurseurs du nanocristal dans la composition initiale du verre de manière à les dissoudre, puis de couler rapidement le verre en fusion avant de le recuire de manière contrôlée pour déclencher la croissance. De cette manière, on obtient par exemple les verres dit "rubis" de couleur rouge caractéristique de la présence d'agrégats de cuivre ou d'or [4, 5] ; ou bien encore des filtres colorés de couleur orange vif obtenus grâce à la croissance d'agrégats de $CdSSe$ [2]. Il est cependant nécessaire de contrôler très finement la composition du verre initial ainsi que les conditions de fusion et de recuit de sorte que non seulement la précipitation soit thermodynamiquement permise (la sursaturation doit être atteinte dans le verre une fois coulé) mais surtout qu'elle soit contrôlée lors du recuit.

La synthèse d'agrégats dans les verres est aussi possible par faisceaux d'ions [6, 7, 8].

Ces derniers sont utilisés soit pour modifier le verre par génération de défauts (souvent chargés) le long du parcours de l'ion incident (régime d'irradiation), soit pour modifier la composition chimique du matériau initial par l'introduction d'éléments hétérogènes (régime d'implantation). Leurs effets se déclinent sur plusieurs ordres de grandeur de temps : de la relaxation de l'énergie apportée par chocs avec les électrons et les noyaux du matériau (ps) à la formation de défauts plus ou moins stables ($\mu s \rightarrow s$) et leur recombinaison ($s \rightarrow an$). Les phénomènes induits sont multiples [9] : diffusion accélérée sous faisceau, échauffement, changement de volume . . . L'utilisation de faisceaux d'ions pour la précipitation présente en principe un certain nombre d'avantages. Elle permet d'introduire n'importe quel élément dans n'importe quelle matrice et procure des paramètres supplémentaires de contrôle de la croissance tels que fluence, énergie et température d'implantation/irradiation. En régime d'implantation, on peut ainsi contrôler (i) la quantité d'élément introduit, qui peut être très supérieure à celle obtenue par les méthodes d'introduction "à l'équilibre" (par exemple dissolution d'élément dans un verre fondu), ainsi que (ii) le profil de concentration de l'implant, grâce auquel on peut penser *a priori* atteindre un meilleur contrôle des caractéristiques de la précipitation (distribution de taille, densité de précipité en fonction de la profondeur). Par ailleurs, un système soumis à une implantation/irradiation est préparé dans un état original, inaccessible par les techniques classiques proches de l'équilibre thermodynamique. Par irradiation, il est possible d'induire directement la précipitation [10, 11] probablement par diffusion accélérée sous irradiation, ou bien de modifier le matériau hôte de manière à avoir un contrôle accru de la précipitation lors d'un recuit ultérieur [12].

Cependant, il existe un certain nombre de difficultés [8] quant au contrôle de la précipitation pendant et après implantation d'ions. la possibilité d'implanter n'importe quel élément dans n'importe quelle matrice n'implique pas nécessairement (i) que l'on peut l'y faire précipiter, ou (ii) que l'on obtient la forme chimique que l'on désire, ou encore, si ces deux conditions sont satisfaites, (iii) que l'on obtient un contrôle satisfaisant de la croissance. À propos des points (i) et (ii) : l'implantation séquentielle de *Si* et *Ge* ne conduit à la précipitation de *SiGe* que dans *SiO₂* et *Al₂O₃* et pas dans *Si* [13] ; la implantation séquentielle de *In+As*, *Ga+P* ou *In+P* conduit à la précipitation de *InAs*, *GaP* ou *InP* dans *SiO₂* et *Si* mais pas dans *Al₂O₃*. L'implantation de *Zn* dans *SiO₂* conduit après recuit à la formation de nanocristaux de *Zn* et de *ZnSiO₄* [14]. Le contrôle de la croissance n'est pas assuré : les distributions de taille observées sont souvent larges, voire bimodales (précipitation de sulfure [14], ou d'argent [15] par implantation dans *SiO₂*). Plus la fluence implantée est forte, plus la distribution de taille s'élargit. Les agrégats de métaux nobles croissent dans le profil d'implantation, comme attendu. Par contre, la germination/croissance d'agrégats composites tels que les chalcogénures s'observe aussi très loin en dehors du profil d'implantation [16, 17, 14]. Lorsque la croissance est assistée par faisceau d'ions, l'efficacité respective des différents types de ralentissement - nucléaire ou électronique - sur le déclenchement de la croissance n'est pas clarifiée. En particulier aucun mécanisme microscopique n'est proposé.

Dans ce travail, nous examinerons d'abord la problématique du contrôle de la croissance d'agrégats assistée par faisceau d'ions. Nous montrerons l'importance des effets d'oxydoréduction sur les mécanismes microscopiques de la germination/croissance ; ces effets redox étant liés aussi bien aux défauts d'irradiation (cas des agrégats d'argent) qu'à l'interaction chimique de l'implant avec son environnement (cas des agrégats de chalcogénures de plomb). Le contrôle de la croissance des agrégats semiconducteurs que nous avons atteint nous a ensuite permis une étude de leur propriétés optiques d'émission, en liaison avec les effets du confinement quantique.

Dans la mesure où la discussion de nos résultats expérimentaux fait appel à des domaines assez divers de la physique et de la chimie, nous avons jugé utile de rappeler de manière synthétique les trois thèmes suivants. Nous présenterons d'abord les bases de la physico-chimie de la précipitation (mélange binaire, **chapitre 1**) selon lesquelles les résultats sont le plus souvent discutés dans la littérature. Nous discuterons ensuite des particularités de la physico-chimie des verres (**chapitre 2**), notamment leurs propriétés d'oxydo-réduction, qui modifient la précipitation telle qu'elle est présentée au chapitre 1. À cette occasion, nous proposons une revue critique de la littérature expérimentale sur le sujet. Le **chapitre 3** est une introduction aux effets du passage d'ions dans la matière, montrant plus particulièrement des conséquences très différentes selon la densité d'énergie déposée sur la nature et la concentration des défauts induits. Nous proposons en particulier une revue actualisée de la création de défauts dans les verres d'oxyde lors d'une implantation-irradiation ionique. Le **chapitre 4** expose enfin la manière dont nous avons utilisé les faisceaux d'ions pour préparer nos échantillons, ainsi que les différentes techniques de caractérisation de la croissance ou des propriétés optiques employées dans ce travail.

Nous montrons ensuite (**chapitre 5**) le rôle prépondérant des défauts d'irradiation sur la croissance d'agrégats d'argent, qu'ils aient pour origine le ralentissement électronique ou sa contrepartie collisionnelle. Par la modification des équilibres redox du milieu, ces défauts sont susceptibles de changer les proportions relatives de la valence 0 et +I de l'argent et donc d'induire la germination / croissance. Nous mettrons en évidence au **chapitre 6** l'importance de la chimie complexe des chalcogènes sur la précipitation d'agrégats de chalcogénures de *Pb* (*PbS*, *PbSe*, *PbTe*) réalisée par recuit de silice pure implantée séquentiellement $Pb + X$ ($X = S, Se, Te$). Nous montrerons que les interactions redox des chalcogènes avec la matrice rendent compte de la nature des agrégats formés, ainsi que des caractéristiques de germination et croissance qui ne relèvent pas du modèle classique de la précipitation présenté au chapitre 1. Nous proposerons (**chapitre 7**) une interprétation de la forme logarithmique de taille rencontrée systématiquement lors du mûrissement de ces systèmes, comme le résultat de la perte de mémoire du système sous l'effet des multiples mécanismes de germination/croissance.

Ainsi, nous montrons que l'utilisation de l'implantation ne dispense pas de tenir compte des interactions de l'implant avec son environnement, qu'une nouvelle méthode de synthèse d'agrégats de *PbS* (**chapitre 8**) consistant à implanter du soufre dans des verres au plomb permettra de mieux contrôler. Les agrégats ainsi synthétisés émettent efficacement dans le proche infrarouge. L'étude de leurs propriétés d'émission montre une section efficace d'excitation très importante ainsi que l'existence d'un niveau d'"exciton noir".

Chapitre 1

Physico-chimie de la précipitation

Ce chapitre a pour but de rappeler les principaux résultats de la germination/croissance dans un alliage binaire de concentration homogène spatialement. Cette présentation est couramment utilisée pour discuter des résultats de croissance dans les alliages métalliques mais aussi dans les verres. Nous discuterons de la pertinence de ce modèle pour décrire la croissance dans les verres (chapitre 2, 5, 6 et 7). En particulier, nous examinerons l'effet du caractère inhomogène des systèmes obtenus par implantation (chapitre 6 et 7).

Textes de références :

1. *Growth and Coarsening*, L. Ratke & P.W. Voorhees, Springer 2002, Berlin.
2. Theory of first-order phase transition, K. Binder, *Rep. Prog. Phys.* **50** (1987) 783.

La précipitation consiste en l'apparition de petits amas (précipités, clusters, nanocristaux, ou agrégats) qui se différencient de la matrice environnante par leur composition chimique. L'étude de la précipitation revient à examiner d'abord les conditions thermodynamiques de stabilité de ces phases (partie 1.1), puis leur cinétique de formation (croissance, partie 1.2). La précipitation est en lien étroit avec la physique des transitions de phase : elle s'efforce de décrire une *évolution* d'un système thermodynamique d'une phase métastable ou instable vers une phase stable.

1.1 Thermodynamique des transitions de phase

Un système thermodynamique peut exister sous plusieurs phases. Dans les systèmes à un seul constituant, elles se distinguent par l'état sous lequel se trouve la matière (liquide, gaz, solide...), mais aussi - à l'état solide - par des différences de cristallographie. Dans le cas où coexistent plusieurs espèces chimiques, des différences de composition pourront aussi définir des phases distinctes.

Il y a possibilité de transition entre ces différentes phases par modification d'une ou de plusieurs contraintes auxquelles est soumis le système. Par exemple, on peut choisir de faire varier la température T ou la pression p , mais on peut aussi changer la concentration c_i - ou de manière équivalente la fraction molaire x_i - d'un constituant i . La thermodynamique nous dit que la phase la plus stable est celle d'énergie libre $G(T, p, c_i)$ minimum. Ce critère permet de définir les zones de l'espace des paramètres thermodynamiques dans lesquelles une phase donnée est stable.

On définit aussi le paramètre d'ordre de la transition, à l'aide d'une grandeur propre au système étudié. Celui-ci permet une description générale des transitions de phases. Il est choisi parmi les quantités intensives du système prenant une valeur nulle dans la phase désordonnée et non nulle dans la phase ordonnée.

Pour un mélange donné $\{c_i\}$, on peut envisager des transitions de phases du type changement d'état (liquide-solide par exemple). Le paramètre d'ordre est alors un des vecteurs réseau réciproque. La phase solide obtenue a la même composition chimique que la phase liquide¹.

Mais **un autre type de transition de phase est maintenant envisageable : la démixtion à l'état solide, i.e. l'apparition de solides de compositions différentes de celle du solide initial. C'est le cas qui va nous intéresser dans ce travail. Ici, le paramètre d'ordre est la différence de composition entre les différentes phases à l'état solide**. Prenons le cas d'un alliage binaire (A,B) : l'origine microscopique de cette démixtion est l'affinité plus grande de A et de B pour eux-mêmes que pour l'autre élément. Cette affinité est la composante principale de l'enthalpie H, à laquelle s'ajoute un terme entropique d'importance croissante avec la température. Il y aura ainsi ségrégation de A dans B à des températures suffisamment basses.

En prenant pour paramètre d'ordre la différence de composition entre le précipité et la matrice environnante, un modèle simple de solution régulière permet de retrouver le formalisme développé par Landau dans son étude phénoménologique des transitions de phase [18]. La variation de la composition d'équilibre x_B dans les deux phases en fonction de la température est donnée par :

$$T_b = 2T_c \frac{(1 - 2x_B)}{\ln((1 - x_B)/x_B)} \quad (1.1)$$

Cette courbe $T_b(x_B)$ est appelée binodale. Il y a toujours miscibilité au dessus de la température critique T_c :

$$T_c = \frac{\Delta H_m^0}{2R} \quad (1.2)$$

Par ailleurs on appelle courbe spinodale le lieu des points d'inflexion de la courbe de l'énergie libre de la solution en fonction du paramètre d'ordre (ici la composition). Par exemple, dans le cas d'une solution régulière, la condition $\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_B^2} = 0$ donne :

$$T_{sp} = 4T_c x_B(1 - x_B) \quad (1.3)$$

La figure 1.1 permet de visualiser les différentes régions que définissent la binodale et la spinodale. **La binodale sépare une zone (I) où les deux composés A et B sont miscibles d'une zone (II) où ils ne le sont plus. La courbe spinodale sépare cette dernière région en deux : une dans laquelle le système est stable vis à vis de petites fluctuations de composition (métastabilité, zone IIa), l'autre dans laquelle le système est instable vis à vis de ces petites fluctuations (instabilité : zone IIb)**. Autrement dit, dans le cas métastable, la séparation de phase nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel (la barrière de germination), alors que la séparation de phase se fait spontanément dans le cas d'une décomposition spinodale. Dans ce travail, nous

¹Sauf si il y a coexistence des deux phases liquide et solide, ce dernier point est différent du cas d'un système à un seul constituant.

considérons des systèmes où la fraction de soluté ne dépasse pas l'ordre du pourcent (figure 1.1 b), et ils seront donc la plupart du temps dans un état métastable (région IIa) au début de la croissance.

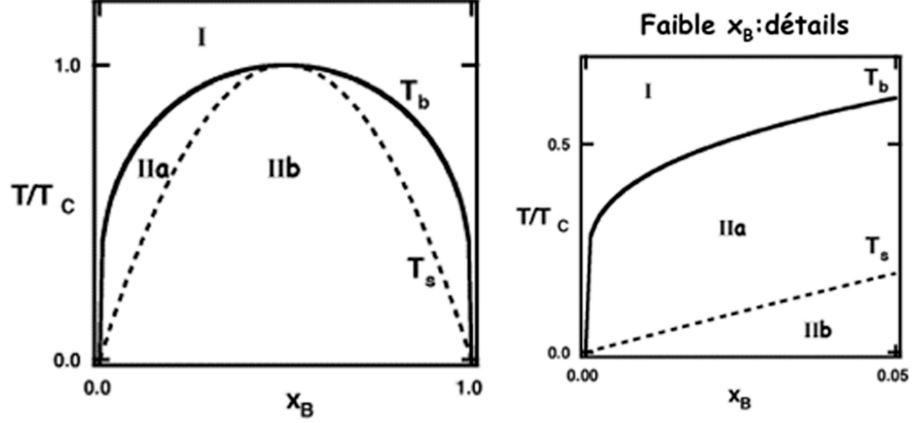


FIG. 1.1: (a) : graphe montrant l'évolution de température de séparation de phase T_b (courbe binodale) en fonction de la composition du mélange qui est ici le paramètre d'ordre de la transition. Cette courbe sépare le domaine de miscibilité (I) du domaine d'immiscibilité (II). Ce dernier est séparé en deux par la courbe spinodale $T_s(x_B)$ en un domaine de métastabilité (IIa) et un domaine d'instabilité (IIb). (b) est un agrandissement du graphe (a) dans la zone des faibles fractions en B. T_c est la température critique.

Les principes de la thermodynamique permettent de prévoir la stabilité d'une phase dans des conditions données mais ne décrivent pas la dynamique de la transition de phase (partie 1.2).

1.1.1 Équation de Gibbs-Thompson

Ce qui a été écrit plus haut sur la thermodynamique de la précipitation supposait implicitement que la surface de contact entre les deux phases était plane. Or, **la précipitation commence microscopiquement par la formation d'agrégats de quelques atomes. Il est donc nécessaire de tenir compte des effets de surface dans la thermodynamique de la démixtion.** Cela se traduit par l'ajout d'un terme de tension de surface $dW = \sigma dA$ à l'expression de l'enthalpie libre du système (où dW est un travail élémentaire associé à l'accroissement dA de l'aire de l'interface, σ est une énergie interfaciale). Ce terme supplémentaire de travail peut être pris en compte dans le travail des forces de pression. Si on considère un système thermodynamique à deux constituants A et B dans des conditions de température et de pression telles qu'il y a démixtion entre deux phases α et β , les conditions d'équilibre chimique s'écrivent :

$$\mu_A^\beta(x_B^\beta, P^\beta) = \mu_A^\alpha(x_B^\alpha, P^\alpha) \quad (1.4)$$

$$\mu_B^\beta(x_B^\beta, P^\beta) = \mu_B^\alpha(x_B^\alpha, P^\alpha) \quad (1.5)$$

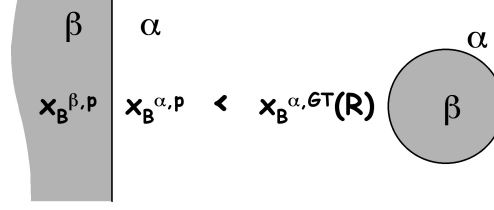


FIG. 1.2: *Effet de la courbure de l'interface entre deux phases sur l'équilibre de solubilité.*

avec μ_i^j le potentiel chimique de l'espèce i dans la phase j . Et si de plus la phase β est sous forme sphérique (de rayon R), l'équilibre mécanique s'écrit maintenant :

$$P^\beta = P^\alpha + 2\sigma/R \quad (1.6)$$

avec P^i la pression dans la phase i . De ces conditions d'équilibre, **l'équation de Gibbs-Thompson (GT) donne la fraction molaire de B dans la phase α à l'interface avec la phase β ($x_B^{\alpha,GT}$), en fonction de la fraction molaire de B près d'une interface plane ($x_B^{\alpha,p}$) dans les mêmes conditions de pression et de température (figure 1.2) :**

$$x_B^{\alpha,GT}(R) = x_B^{\alpha,p} \exp\left(\frac{2V_m\sigma}{k_B T R}\right) \quad (1.7)$$

où V_m est le volume molaire du soluté. La distance $l = 2V_m\sigma/k_B T$ est appelée distance de capillarité. Par exemple dans le cas de CdS , on trouve une valeur maximum pour σ de $0,15 \text{ J.m}^{-2}$ [19]. Sachant que le volume molaire de CdS est de $2,4 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ ou $2,95 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ suivant qu'il est dans sa forme hexagonale ou cubique, on trouve à 300 K une distance de capillarité d'environ 3 nm .

1.2 Physique de la croissance

Dans nos verres, la précipitation a lieu à l'état solide. Un diagramme de phase du type de celui de la figure 1.3 permet de visualiser la situation. Se placer dans des conditions thermodynamiques de démixtion (région II) n'est cependant pas suffisant pour que la croissance se déclenche. En effet, pour des températures suffisamment basses (T_{trempe} par exemple), les déplacements des atomes dans un solide sont quasiment inexistantes : la précipitation est bloquée cinétiquement. Les verres dopés lors de leur fusion par un élément non miscible puis trempés à la fin de leur fusion sont dans cette situation, de même que les verres dopés par implantation à température ambiante. Un recuit est donc nécessaire afin de favoriser la diffusion, moteur de la croissance. À la température du recuit (T_{recuit}) la précipitation est permise thermodynamiquement si le dopage initial en B x_B^0 est supérieur à la limite de solubilité $x_B^{\alpha,p}$ de B dans la phase α . La sursaturation S permet de quantifier cet excès, et se définit par :

$$S(t) = \frac{\langle x_B \rangle(t) - x_B^{\alpha,p}}{x_B^{\beta,p} - x_B^{\alpha,p}} \quad (1.8)$$

$\langle x_B \rangle(t)$ est la fraction moyenne de B dans la phase α au cours de la précipitation ($\langle x_B \rangle(t=0) = x_B^0$ dans la suite). Comme des atomes de B sont progressivement retirés du milieu initial (qui tend alors vers la composition de la phase α) pour faire croître la phase β , la sursaturation a tendance à diminuer avec l'avancement de la croissance, sauf s'il existe

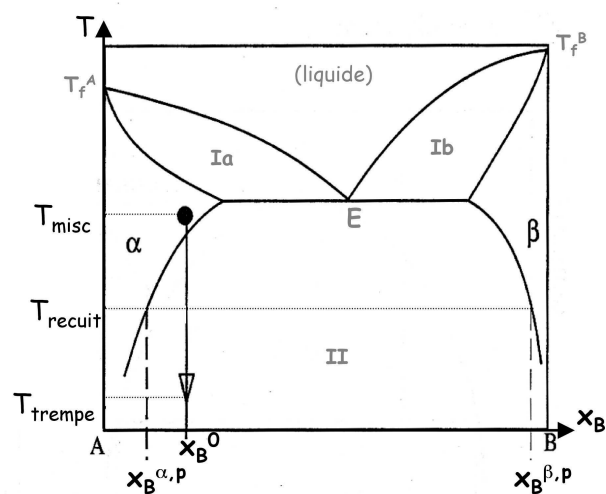


FIG. 1.3: Diagramme de phase d'un système binaire A-B. Il combine à la fois une transition liquide-solide (les régions Ia et Ib) et une transition de démixtion (région II délimitée par la binodale, de même que dans la figure 1.1). E est le point eutectique. Dans la région α se forme un alliage solide riche en A, l'alliage de la région β étant riche en B. Ce qui nous intéresse dans ce travail est la précipitation de la phase β dans la phase α (démixtion à l'état solide) et non la précipitation d'une phase solide (α ou β) dans le liquide (cristallisation). Un tel diagramme ne prend pas en compte les effets de tension superficielle, qui peuvent cependant modifier de manière importante les frontières de la précipitation [].

des sources extérieures de B.

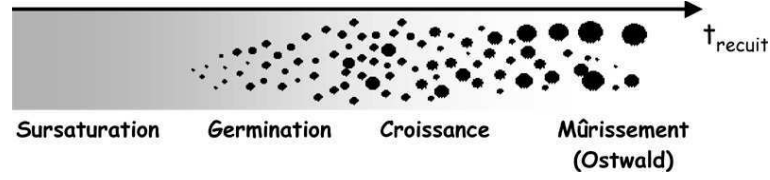


FIG. 1.4: Illustration schématique des différentes étapes de la croissance.

L'apparition de la phase β dans la phase α - *étape de germination* - est due à l'existence de fluctuations de composition, toujours présentes dans un système même à l'équilibre. Nous avons déjà vu dans la description des transitions de phases (partie 1.1), qu'un système placé dans des conditions de démixtion est sensible de manière différente à d'infimes perturbations de concentration, suivant qu'il est dans une zone de métastabilité ou dans une zone d'instabilité. Comme mentionné plus haut, nous nous préoccupons uniquement dans la partie 1.2.1 de la description de la croissance à partir d'un système métastable, pour lequel les fluctuations doivent dépasser un certain seuil d'énergie pour se développer.

La formation de fluctuations de composition stables induit dans la phase initialement homogène des gradients de potentiel chimique entre les germes de la phase β et le reste du système, riche en A. Ces gradients de potentiel chimique sont le moteur de la séparation de phase pendant *l'étape de croissance* (partie 1.2.2) qui suit celle de germination.

Finalement, pour des systèmes fermés, nous avons vu que la sursaturation diminue à mesure que la croissance avance. La croissance d'un précipité donne alors l'influence des précipités environnants, et les effets de la tension superficielle. C'est l'étape dite de *mûrissement d'Ostwald* (partie 1.2.3).

1.2.1 Germination

Les premières descriptions de la germination ont été faites par Gibbs [20] puis par Landau et Lifshitz [18] sur la base de la thermodynamique, et permettent de dériver l'expression de l'énergie libre et de la taille du germe en *équilibre* instable avec la matrice. Néanmoins cette description ne contient pas le facteur déclenchant de la germination - l'existence de fluctuations - et on préférera ici une description basée sur la mécanique statistique.

Modèle cinétique de germination

Dans les théories de champ moyen, la non-prise en compte des fluctuations entraîne des états métastables de durée de vie infinie. Depuis Vollmer [21] et Becker et Döring [22], on connaît l'importance des fluctuations de concentration dans la relaxation de l'état métastable vers l'équilibre. Leur modèle décrit l'évolution de "gouttes" (les fluctuations) contenant l atomes, par condensation ou évaporation d'agrégats de taille l' quelconque.

On montre alors que l'évolution temporelle de la distribution de taille est la

somme de deux composantes :

$$\boxed{\frac{\partial n_l(t)}{\partial t} = \frac{\partial n_l(t)}{\partial t} \Big|_{cond} + \frac{\partial n_l(t)}{\partial t} \Big|_{coag}} \quad (1.9)$$

La première décrit la *précipitation par condensation* des agrégats de taille l avec ceux de tailles $l' < l_c \ll l$, alors que la deuxième décrit la *précipitation par coagulation*, c'est-à-dire par étape de croissance avec les agrégats de taille $l' > l_c$. l_c est relié à la taille des fluctuations du système.

Dans le cas de la précipitation à l'état solide, on imagine mal la diffusion d'agrégats de taille supérieure à quelques atomes. On est donc plutôt dans les conditions de la croissance par condensation, dont le terme s'écrit :

$$\frac{\partial n_l(t)}{\partial t} \Big|_{cond} = \frac{\partial}{\partial l} \left[R_l \frac{\partial}{\partial l} n_l(t) - \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\Delta F_l}{k_B T} \right) R_l n_l(t) \right] \quad (1.10)$$

avec $R_l = \frac{1}{n_l^{\frac{2}{3}}} \sum_{l'} l'^2 W(l, l')$ dépendant des taux de réaction $W(l, l')$ entre agrégats de taille l et l' (surface de l'agrégat multipliée par son taux de rencontre avec les agrégats de taille l'), et ΔF_l l'énergie libre de formation d'un agrégat de taille l .

L'équation (1.10) est de la forme :

$$\boxed{\frac{dn_l(t)}{dt} + \frac{d}{dl} J_l = 0} \quad (1.11)$$

qui n'est autre que l'expression de la conservation du nombre de clusters dans l'espace des tailles l . Le courant de clusters J_l se scinde en une composante "diffusive" $J_{diff} = R_l \frac{\partial}{\partial l} n_l(t)$ et une composante de "dérive" $J_{der} = -\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\Delta F_l}{k_B T} \right) R_l n_l(t)$ dans l'espace des tailles d'agrégat. La composante diffusive est un terme de fluctuations de taille. Elle tend à élargir la distribution initiale de taille ($n_1 = n_i$, $n_{l \neq 0} = 0$) : c'est la source de la germination. Par contre, le signe de la composante de dérive du courant d'agrégat dans (1.10) dépend de la pente $\frac{\partial \Delta F_l}{\partial l}$: son origine est thermodynamique, elle pousse le système à minimiser son énergie libre.

Il est donc nécessaire d'avoir une évaluation de l'énergie libre ΔF_l d'une goutte en fonction de sa taille. Cette énergie va dépendre des conditions thermodynamiques auxquelles est soumis le système. Si on se place à la transition, les potentiels chimiques des deux phases α et β sont égaux : la formation d'une goutte ne coûte que l'énergie pour former l'interface entre les deux phases (terme $\gamma l^{2/3}$ proportionnel à la surface de l'agrégat). Si on se déplace maintenant dans le domaine d'immiscibilité (en baissant la température par exemple), le potentiel chimique des deux phases n'est plus égal et la formation d'une goutte s'accompagne d'un gain d'énergie proportionnel au volume de la goutte. **L'énergie libre ΔF_l peut donc s'écrire :**

$$\boxed{\Delta F_l = \gamma l^{2/3} - \delta S l} \quad (1.12)$$

où γ est relié à la tension de surface, S est la sursaturation (équation (1.8)) et δ un paramètre positif. L'énergie libre en fonction de l présente donc un maximum pour une taille appelée **taille critique** $l^* = \left(\frac{2\gamma}{3\delta S} \right)^3$. On supposera dans la suite que cette expression de l'énergie libre, calculée dans les conditions d'équilibre, reste valable dans le cas d'un état métastable.

Ainsi (figure 1.5) :

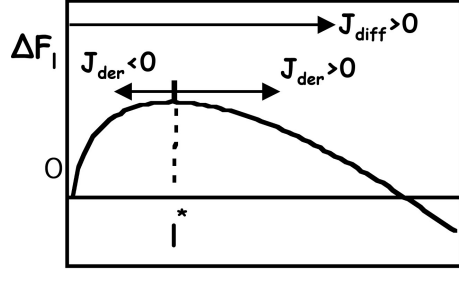


FIG. 1.5: Allure de l'énergie libre ΔF_l en fonction de la taille l d'un agrégat (équation (1.12)). Pour des valeurs adéquates de la sursaturation S , ΔF_l présente un maximum à la taille critique l^* .

- pour $l < l^*$:** $\frac{\partial \Delta F_l}{\partial l} > 0$, donc la dérive s'oppose à la diffusion, c'est-à-dire que si un agrégat de taille comprise dans cette gamme se forme, il a plutôt tendance à se dissoudre ;
- pour $l > l^*$:** la dérive va dans le même sens que la diffusion et donc les agrégats qui franchissent la taille critique l^* croissent.

Cette approche statistique de la germination permet de bien rendre compte de l'influence des fluctuations dans le processus de germination- croissance. **Plus intéressant, elle est généralisable dans le cas d'agrégats définis non pas seulement par leur taille mais aussi par d'autres coordonnées comme leur forme, leur charge, la germination d'agrégats composites...** Elle permettra donc de mieux décrire la germination/croissance d'agrégats dans les verres, dans lesquels il faut tenir compte des équilibres redox auxquels sont soumis chaque monomère (c'est par exemple le cas de l'argent et des chalcogènes dans ce travail).

Nous sommes dans des conditions thermodynamiques métastables pour lesquelles il existe une barrière énergétique pour la germination. Elle se calcule aisément à partir de l'énergie libre d'un agrégat (1.12) :

$$\Delta F_{l^*} = \frac{4\gamma^3}{27\delta^2 S^2} \quad (1.13)$$

On remarque que cette barrière est d'autant plus grande (de même que la taille critique $l^* = (\frac{2\gamma}{3\delta S})^3$) que la sursaturation S est faible ; c'est-à-dire que l'on se rapproche de la courbe de coexistence.

Le taux de germination est le produit de deux termes : le premier est du type barrière d'activation, reflétant le fait qu'il faut que l'énergie du germe dépasse une valeur critique ΔF_{l^*} pour être stable ; l'autre étant un terme cinétique dépendant des R_l définis plus haut, autrement dit de la vitesse à laquelle les monomères se détachent ou s'attachent à l'agrégat. Ce dernier facteur peut se relier au coefficient de diffusion du monomère dans la matrice, qui est souvent lui aussi sous une forme thermiquement activée. Le taux de germination stationnaire peut donc se trouver dans la littérature (e.g. [23]) sous la forme :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_{l^*}}{k_B T}\right) \quad (1.14)$$

où ΔG_D est l'énergie d'activation de la diffusion. Cette forme permet de discuter de l'effet

de la température sur le taux de germination, à composition de la solution initiale x_B^0 fixée. Lorsque la température décroît, d'une part le coefficient de diffusion diminue et d'autre part, à composition fixée, le système s'éloigne de la courbe de coexistence et par conséquent la sursaturation S augmente. La barrière de germination ΔF_l^* diminue donc et sa contribution au taux de germination augmente. Ainsi, **les termes cinétique et thermodynamique jouent dans des sens opposés en fonction de la température, et il existe une température optimum de germination.**

Germination homogène dans les systèmes réels

Dans ce qui vient d'être présenté, la germination est provoquée par les fluctuations de concentration. Ces dernières sont généralement d'origine thermique et insuffisantes pour rendre possible la formation d'agrégats de taille critique contenant plusieurs dizaines d'atomes. Par ailleurs, le calcul de l'énergie libre de l'agrégat (équation 1.12) fait intervenir des énergies caractéristiques de surface et volume qui sont dérivées à partir du matériau massif (le paramètre décrivant la tension superficielle γ comme celui décrivant l'énergie de liaison δ). Ceci est une approximation d'autant plus fautive que la taille des agrégats diminue : par exemple, on observe une oscillation de la stabilité d'agrégats de petite taille suivant qu'ils contiennent un nombre pair ou impair d'atomes (autrement dit l'énergie de liaison dépend maintenant de la taille de l'agrégat), l'existence de "nombres magiques" d'atomes dans les clusters plus gros reflète l'effet précédent combiné à l'influence des états de surface sur la stabilité thermodynamique totale). Les conséquences de ces effets de petites tailles sur la variation de l'énergie de liaison avec la taille du cluster ont été abordés récemment par Belloni *et al* [24] : les auteurs montrent que la description de la germination selon un processus homogène à partir d'une solution sursaturée en monomère telle que présentée plus haut n'est pas correcte dans la plupart des systèmes réels, car l'intensité des fluctuations thermiques n'est pas suffisante pour atteindre des tailles critiques de quelques dizaines d'atomes. Par ailleurs, la tendance étant à l'augmentation de l'énergie de liaison par atome lorsque la taille de l'agrégat diminue, on devrait observer un blocage de la germination, et donc de la croissance, jusqu'à des températures bien en dessous de celles prévues par le diagramme de phase calculé pour le matériau massif. La croissance étant observée au-dessus de cette température, cela implique l'existence de germination hétérogène, à partir d'oligomères déjà présents en solution ou bien de défauts/impuretés du matériau. Ces derniers sont présents en grand nombre dans les verres, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

1.2.2 Croissance

Considérons un germe de phase β franchissant la taille critique déterminée par les conditions de température et de sursaturation, facteurs modifiables aisément en pratique. Il apparaît alors une différence de potentiel chimique entre la surface du germe et la matrice environnante. En terme de concentration, cela revient à dire qu'il y a une différence entre la concentration d'équilibre $x_B^{\alpha,GT}(R^*)$ de B à la surface du germe - donnée par Gibbs-Thompson² (partie 1.1.1) - et la composition initiale x_B^0 . Ce gradient de potentiel chimique (ou de concentration) provoque la diffusion de B vers le germe surcritique et donc la baisse locale de la sursaturation. Par ailleurs, d'autres germes surcritiques apparaissant dans l'environnement de ce premier germe, on distinguera donc deux régimes de croissance : dans un premier temps, les champs de diffusion de ces précipités ne se recouvrent pas et la crois-

²Il est néanmoins probable que la relation de Gibbs-Thompson ne soit pas valide en allant vers les petites tailles. Elle a en effet été déterminée par des considérations thermodynamiques macroscopiques.

sance est dite indépendante; ensuite la sursaturation diminue et les agrégats entrent en compétition pour la capture des atomes de B (voir mûrissement partie 1.2.3).

Croissance d'un agrégat isolé

Cette partie a pour but d'établir la loi d'évolution du rayon $R(t)$ d'un précipité croissant à partir d'une matrice à sursaturation constante S_0 . En phase solide, la croissance d'un agrégat peut être limitée soit par la vitesse de diffusion des solutés vers les précipités, soit par la vitesse de réaction du soluté à la surface de l'agrégat.

Dans ce dernier cas, on peut montrer [25] que le rayon obéit à la loi de croissance :

$$\frac{dR}{dt} = k(T)(x_B^0 - x_B^\alpha) = k'(T)S_0 \quad (1.15)$$

pour laquelle on suppose une sursaturation constante et la non prise en compte des effets de tension superficielle. $k(T)$ est un préfacteur proportionnel à la fréquence de saut du soluté sur la surface de l'agrégat et à un terme de barrière énergétique, que le soluté doit franchir pour faire partie de l'agrégat. On aura donc $R \propto t$.

La littérature concernant la précipitation dans les verres montre que la précipitation est plutôt contrôlée par la diffusion du soluté que par la vitesse de réaction à la surface des nanocristaux.

La diffusion de B dans la matrice est classiquement donnée par :

$$\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial t} = D \nabla^2 x_B^\alpha \quad (1.16)$$

Cette équation contient la conservation locale de la matière combinée à l'hypothèse linéaire du transport de B (flux proportionnel au gradient de concentration). Nous ferons ici l'hypothèse du régime stationnaire, $\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial t} \approx 0$, qui est justifiée pour des taux de croissance faibles $(DS_0 \ll 1)$ ³. Le champ de concentration s'écrit alors :

$$\boxed{x_B^\alpha(r) = x_B^0 + (x_B^{\alpha,GT}(R) - x_B^0) \frac{R}{r}} \quad (r > R) \quad (1.17)$$

C'est finalement la conservation de la matière à l'interface du précipité qui mène à la loi de croissance du rayon en fonction du temps (figure 1.6) :

$$\boxed{\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{(x_B^0 - x_B^{\alpha,GT}(R))}{(x_B^{\beta,GT}(R) - x_B^{\alpha,GT}(R))}} \quad (1.18)$$

$x_B^{\alpha,GT}(R)$ étant donné par l'équation de Gibbs-Thompson (1.7), l'équation (1.18) n'est pas intégrable facilement dans le cas général.

Cependant, si $x_B^0 \gg x_B^{\alpha,GT}(R)$ (sursaturation importante), on peut négliger les effets de tension superficielle et approximer $x_B^0 - x_B^{\alpha,GT}(R) \approx x_B^0 - x_B^\alpha$. De plus, on a souvent $x_B^{\beta,GT}(R) \gg x_B^{\alpha,GT}(R)$ (milieu dilué et précipités de B presque purs) et par conséquent la dépendance en R des deux termes du dénominateur est une correction faible par rapport à leur différence.

³voir [25] pour le calcul sans cette hypothèse.

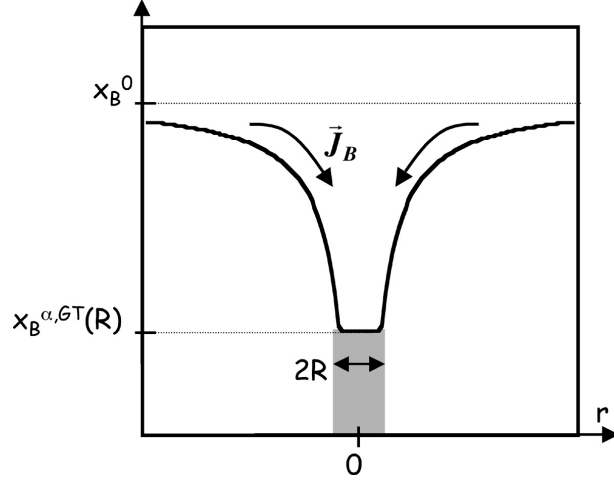


FIG. 1.6: *Champ de concentration de B autour d'un précipité de rayon R , tel que donné par l'équation 1.17. Ce champ induit un courant de B vers le précipité J_B .*

Cette dernière s'approxime alors bien par $x_B^{\beta,GT}(R) - x_B^{\alpha,GT}(R) \approx x_B^{\beta,p} - x_B^{\alpha,p}$. L'équation (1.18) s'intègre maintenant facilement en :

$$\boxed{R^2 - R_0^2 = 2DS_0(t - t_0)} \quad (1.19)$$

donnant la loi de croissance $R \propto t^{1/2}$ dans le cas de la croissance limitée par diffusion. Cette loi de croissance a été vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas, notamment pour des systèmes proches de ceux qui nous intéressent : nanocristaux de $PbTe$ dans un verre silicate [26], nanocristaux de $PbSe$ dans un verre phosphate, ...

Equation de continuité

Généralement, l'observation expérimentale de la croissance d'agrégats produit une information statistique et non pas individuelle. On mesure par exemple plus facilement l'évolution de la distribution des tailles et non pas les caractéristiques de croissance d'un agrégat fixé. Par ailleurs, d'un point de vue théorique, la cinétique de croissance d'un agrégat particulier dépendra fortement des fluctuations de concentration, qu'elles soient d'origine thermique comme pendant la germination ou bien causées par le voisinage d'autres précipités pendant la croissance. Il convient donc pour des raisons fondamentales de décrire la croissance en termes statistiques : on cherchera alors l'évolution non pas seulement d'une taille moyenne mais celle d'une distribution de tailles.

Nous allons tout particulièrement examiner dans ce travail les conditions de contrôle de cette distribution de taille. Son premier moment - le rayon moyen - est aisément contrôlé par la combinaison température/durée du recuit. Tout le travail se concentre en revanche sur le contrôle des moments d'ordre supérieur, essentiellement celui d'ordre deux qui détermine sa largeur. De la qualité du contrôle de la distribution de taille dépendent par exemple les applications possibles des agrégats semiconducteurs dans les verres. Soit une population de précipités caractérisée par leur distribution de taille $f(R, t)$. Dans l'espace des tailles, on peut écrire de manière très générale la conservation du nombre de précipités autour d'un

rayon R et au temps t en fonction du flux de création/disparition de précipités $j(R, t)$:

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f \frac{dR}{dt} \right) = j} \quad (1.20)$$

La connaissance de la vitesse de croissance du rayon $\frac{dR}{dt}$ combinée à celle du taux de création-disparition de précipités permet de prédire l'évolution de la distribution de taille [27, 28] ⁴.

1.2.3 Mûrissement

À partir du moment où la sursaturation baisse, la croissance des précipités entre dans une phase compétitive. De manière sous-jacente, cela traduit l'existence de la loi de conservation de la quantité de B présente dans le système. Cette loi de conservation se combine à l'équation de continuité pour donner le comportement aux temps longs.

La baisse de la sursaturation a deux effets :

- les champs de diffusion de B des précipités se recouvrent, d'autant plus que la concentration initiale était élevée ;
- les effets de tension superficielle que nous avons négligés dans les premiers stades de la croissance (voir équation (1.19)) tendent à minimiser la surface de contact totale entre les phases α et β .

Ces deux phénomènes déterminent le taux de croissance moyen dR/dt .

Cas d'un système infiniment dilué : distribution LSW

Le problème du mûrissement à fraction volumique de B non négligeable n'est pas d'un abord facile car il demande de tenir compte des interactions entre précipités. La résolution du problème est donc simplifiée lorsqu'on se place à la limite $x_B^0 \rightarrow 0$. La distribution des tailles d'un système infiniment dilué a été déterminée par Lifchitz et Slyosov (LS) [30] et indépendamment par Wagner (W) [31] (soit LSW).

On peut appliquer la loi de croissance du rayon donnée par la forme générale (1.18). Dans cette formule, $\langle x_B \rangle(t)$ est la condition limite de concentration à l'infini à laquelle est soumis le précipité (voir calcul page 19 dans le cas de la croissance indépendante). **Ici, prendre la limite d'une fraction volumique nulle revient à faire une hypothèse de champ moyen : chaque précipité ne voit pas les autres pris individuellement - et en particulier les plus proches - mais seulement une concentration moyenne $\langle x_B \rangle(t)$ correspondant à la fraction moyenne de B qui n'est pas sous forme précipitée. On tient compte des effets de tension superficielle en définissant alors un rayon critique $R_c(t)$ par⁵ :**

$$\boxed{\langle x_B \rangle(t) = x_B^{\alpha,p} \exp\left(\frac{2V_m\sigma}{k_B T R_c(t)}\right)} \quad (1.21)$$

⁴L'équation de continuité (1.20) est de structure analogue à l'équation générale d'évolution (1.10) [29]. Ainsi, l'approche de Becker et Döring (p.15) complétée par celle de Binder permet non seulement de décrire plus correctement la germination, mais contient aussi les éléments de la description de la croissance. L'approche classique part de l'équation de continuité (1.20) dans laquelle on introduit la loi de croissance et les termes sources, alors que l'approche de mécanique statistique donne directement l'équation générale d'évolution en lien avec les mécanismes microscopiques de germination/croissance.

⁵La dépendance de R_c avec le temps est omise dans la suite pour des raisons de lisibilité.

Afin de se placer dans les conditions de LSW, il est nécessaire de faire les approximations supplémentaires $\frac{2V_m\sigma}{k_B T R_c(t)}, \frac{2V_m\sigma}{k_B T R(t)} \ll 1$ - qui ne sont cependant pas forcément remplies dans les systèmes considérés dans ce travail (voir évaluation de l'ordre de grandeur de la distance de capillarité p.13 et simulations Monte Carlo [32]). Ces approximations permettent d'écrire :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2V_m\sigma}{k_B T (x_B^{\beta,p} - x_B^{\alpha,p})} \frac{D}{R^2} \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right) \quad (1.22)$$

Le dernier point commun dans les approches de LS et W est qu'ils remarquent que la loi de croissance du rayon (1.22) suggère une loi d'échelle du rayon moyen R en $R \propto R_c$. Ils introduisent donc chacun un rayon normalisé $z = R/R_c$. La différence entre les deux approches réside dans le traitement de la conservation de la matière : LS résout le problème de manière self-consistante alors que W simplifie l'analyse en considérant que la fraction volumique des précipités est conservée.

Les trois auteurs arrivent au même résultat. La distribution de taille s'écrit :

$$f_{LSW}(R, t) = n_0 \left(\frac{R_{c0}}{R_c} \right)^3 \frac{3^4 2^{-5/3} e}{R_c} \left(\frac{R}{R_c} \right)^2 \left(\frac{R}{R_c} + 3 \right)^{-7/3} \left(\frac{3}{2} - \frac{R}{R_c} \right)^{-11/3} \exp \left(\frac{1}{\frac{2R}{3R_c} - 1} \right) \quad (1.23)$$

où n_0 est la densité initiale de précipités et $R_{c,0}$ le rayon critique à $t=0$, et la dépendance en temps étant contenue uniquement dans le rayon critique :

$$R_c(t) = \left(R_{c0}^3 + \frac{4}{9} \frac{2V_m\sigma D}{(x_B^{\beta})^2 k_B T} t \right)^{1/3} \quad (1.24)$$

Il se trouve que $\langle R \rangle = R_c$ par calcul du premier moment de la distribution. L'évolution de la densité de précipité est donnée par :

$$n(t) = \int_0^\infty f_{LSW}(R, t) dR = n_0 \left(\frac{R_{c0}}{R_c} \right)^3 \quad (1.25)$$

et on remarque que cette dernière équation peut s'écrire d'une manière traduisant la conservation de la matière :

$$n(t) \frac{4}{3} \pi R_c^3 = cste \quad \left(= n_0 \frac{4}{3} \pi R_{c0}^3 \right) \quad (1.26)$$

Cas des fractions volumiques finies

La théorie de LSW n'est valable que pour les fractions volumiques très faibles $\Phi < 0,1 \%$. Si cette dernière augmente, il faut tenir compte des interactions entre les champs de diffusion de précipités adjacents. Considérons une particule dans un milieu à fraction volumique non nulle, son taux de croissance sera plus ou moins grand suivant qu'elle se trouve près d'une⁶ particule plus petite ou plus grosse qu'elle (respectivement). Le taux de croissance moyen donné par (1.22) n'est plus valide⁷.

⁶pour ne considérer que le premier terme, dipolaire, de l'interaction de champs de diffusion...

⁷Du fait des multiples interactions entre précipités à prendre en compte, les calculs détaillés sont plus compliqués que dans le cas de LSW. Une présentation de différentes approches est donnée dans [25]. Elles reposent sur des calculs théoriques de milieu effectif, de mécanique statistique, ou encore sur la simulation numérique.

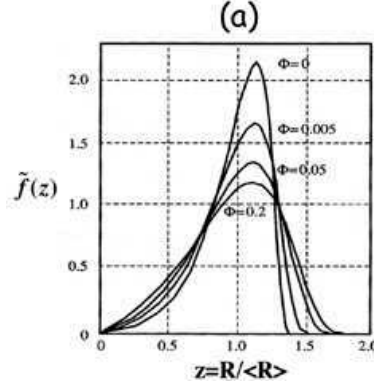


FIG. 1.7: Allure des distribution de taille réduite pour des fractions volumiques Φ , pour $\Phi = 0$ on retrouve la distribution LSW (d'après Ardell [33]).

Les lois de puissance gouvernant l'évolution du rayon moyen et de la densité de précipités dans le cas LSW restent cependant valables. Ce sont les préfacteurs qui dépendent maintenant de la fraction volumique Φ .

On aura donc $\langle R \rangle = K(\Phi)t^{1/3}$, et par la conservation de la matière $n(t) = K'(\Phi)t^{-1}$ ($K(\Phi \neq 0) > K(0)$, la croissance est accélérée par l'augmentation de la fraction volumique). L'allure de la distribution de taille est aussi similaire à LSW, avec une queue de distribution vers les petites tailles, la différence étant un élargissement à mesure que la fraction volumique augmente (figure 1.7).

Loi d'échelle et comportement asymptotique

Comme la dépendance en temps de la distribution de taille est contenue uniquement dans le rayon critique (i.e. le rayon moyen), on peut réécrire la fonction de distribution LSW (1.23) sous la forme :

$$f_{LSW}(R, t) = n(t) \left[\frac{1}{R_c} \tilde{f} \left(\frac{R}{R_c} \right) \right] = n_0 R_{c0}^3 \frac{1}{R_c^4} \tilde{f} \left(\frac{R}{R_c} \right) \quad (1.27)$$

où \tilde{f} est ce que l'on appelle la **forme asymptotique (aux temps longs) de la distribution de taille** :

$$\tilde{f}(z) = 3^4 2^{-5/3} e z^2 (z + 3)^{-7/3} \left(\frac{3}{2} - z \right)^{-11/3} \exp \left(\frac{1}{\frac{2z}{3} - 1} \right) \quad (1.28)$$

avec $\int_0^\infty \tilde{f}(z) dz = 1$ (cette écriture permet de voir plus facilement le résultat 1.25). LSW et les théories décrivant le cas des fractions volumiques non nulles prédisent l'existence d'un régime asymptotique pour des temps infinis. Dans cette situation, la forme de la distribution des tailles en coordonnées réduites ne dépend que de la fraction volumique initiale en B et n'a en particulier aucune mémoire de la distribution initiale des tailles. Les lois d'échelle associées à cette forme asymptotique sont :

$$\langle R \rangle(t) \propto t^{1/3} \quad (1.29)$$

$$n(t) \propto t^{-1} \quad (1.30)$$

$$\boxed{S(t) \propto t^{-1/3}} \quad (1.31)$$

Les lois de puissance donnant la variation du rayon et de la densité de précipité en fonction du temps ont été vérifiées expérimentalement. Par exemple dans le cas de la précipitation de *Co* dans une matrice de *Cu* [34], ou bien encore dans le cas de la précipitation de *CdTeS* dans un verre borosilicate [35], ou de *CdSe* dans des silicates [36]. Ce n'est cependant pas une vérification de la validité de la théorie LSW, car il n'y a pas de relation univoque entre exposant de croissance et mécanisme de mûrissement.

Le caractère asymptotique de la distribution de taille après mûrissement a été observé expérimentalement par Banfi [37] : la distribution de taille prend une forme normalisée unique lorsque le rayon est normalisé par le rayon moyen. Ceci est tout à fait consistant avec les caractéristiques du mûrissement présentées ci-dessus. Les détails de la croissance déterminant la loi de croissance du rayon moyen et la forme de la distribution de taille.

Le comportement asymptotique ($t \rightarrow \infty$) des distributions de tailles de nanocristaux comporte une grande part d'universalité, dans la mesure où il ne dépend pas des conditions initiales, mais uniquement de lois de conservation et de mécanismes microscopiques. Les conditions particulières (i.e. les détails des mécanismes, la nature du système...) rentrent en jeu dans la forme de la distribution asymptotique (fin du chapitre 1) et les coefficients numériques et les exposants des lois d'échelle. Au contraire, les conditions initiales sont cruciales dans le déroulement de la germination et interviennent dans la vitesse à laquelle le régime asymptotique de la distribution de taille est atteint.

Chapitre 2

Précipitation dans les verres

Dans ce chapitre, nous allons examiner les propriétés des verres d'oxydes qui rendent spécifique la précipitation dans ces matériaux, en mettant l'accent sur l'importance des différents états de charge des éléments participant à la croissance. Nous présenterons d'abord la structure des verres d'oxydes (partie 2.1) qui combine désordre à longue distance et ordre à très courte distance sous l'effet de contraintes chimiques (notamment de la valence des cations). Nous expliquerons ensuite comment l'omniprésence de l'oxygène dans les verres silicates conduit à tenir compte des équilibres redox entre les différents états de charge des cations du verre (partie 2.2). Les propriétés de diffusion (partie 2.3) dépendront à la fois de l'ordre structural à courte et moyenne distance et de l'état chimique du diffuseur. Dans ce travail, nous montrerons que ces propriétés chimiques, et en particulier les effets redox, ont une très forte influence sur le déroulement de la germination/croissance. Elles détermineront à la fois les conditions de stabilité des phases et la cinétique de précipitation. Nous discuterons des écarts entre les observations expérimentales de la croissance (partie 2.4) et les modèles décrivant la précipitation dans des mélanges binaires (chapitre 1).

2.1 Structure des verres

Dans cette partie, nous introduirons brièvement la manière de décrire la structure de verres d'oxydes, avec deux objectifs : d'une part caractériser leur nature désordonnée par l'introduction de distributions statistiques de longueurs et d'angles de liaisons, et d'autre part montrer l'importance des interactions chimiques (valence, nature des liaisons engagées) entre les cations et l'oxygène. Cette description nous servira de base pour la compréhension des propriétés redox et de diffusion dans la suite de ce chapitre (partie 2.2 et 2.3). C'est aussi par rapport à cette description que les défauts créés par l'irradiation seront répertoriés (structure, propriétés redox) au chapitre suivant.

Ouvrages de référence :

1. *The Physics of Structurally Disordered Matter*, N.E. Cusack, IOP Publishing Ltd 1987, England.
2. *Physics of Amorphous Materials*, S.R. Elliot, Longman 1990.

Les verres sont des matériaux amorphes, c'est-à-dire que l'invariance par translation de la structure du matériau n'est pas vérifiée à longue distance. Les solides amorphes subissent une transition vitreuse entre l'état liquide et l'état solide.

La transition vitreuse se caractérise par une variation continue des paramètres thermodynamiques extensifs, tels que le volume spécifique, au passage de la transition¹. L'état d'un verre va dépendre de la manière dont il a été préparé (par exemple de sa vitesse de refroidissement). Dans un verre, il n'y a pas de symétrie de translation, donc un motif de quelques atomes dont la répétition engendrerait la structure n'existe pas. En revanche, **la structure peut être décrite de manière statistique** : un atome étant placé à l'origine, elle consiste à décrire la probabilité $J(r)$ de trouver un autre atome à la distance r du premier. Cette probabilité s'appelle la fonction de distribution radiale :

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (2.1)$$

où $\rho(r)$ est la fonction de densité atomique. Pour un cristal parfait, $\rho(r)$ est une série de pics de Dirac (par exemple pour les distances $a\sqrt{2}/2$, a , $a\sqrt{6}/2 \dots$ dans le cas d'un réseau fcc de maille a). Expérimentalement, la fonction de densité atomique d'un matériau amorphe présente une série de larges pics pour r faibles puis elle tend vers une valeur constante pour des r suffisamment grands. On voit ainsi que **la structure des matériaux amorphes peut être regardée à plusieurs échelles de longueurs, que nous détaillons brièvement ci-dessous.**

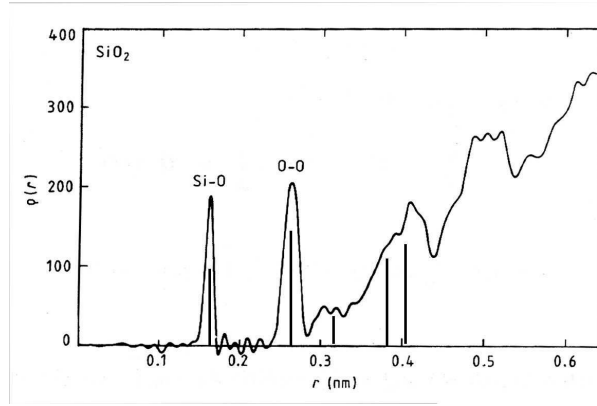


FIG. 2.1: Distribution radiale des atomes dans SiO_2 : les barres verticales correspondent au cas de sa forme cristalline (quartz) alors que la courbe continue représente le cas de la silice. Dans ce deuxième cas, l'ordre à courte distance se manifeste par la présence de deux pics bien résolus (correspondants aux distances du tétraèdre SiO_4), la montée d'un fonds continu pour les grands r manifestant le caractère amorphe de la structure à plus longue distance.

2.1.1 Ordre à courte distance

Un matériau amorphe n'est jamais statistiquement désordonné à courte distance, pour les deux raisons suivantes :

- *les contraintes de compaction* - maximisation de la densité - dans le cas de système régis par une force d'interaction centrosymétrique (par exemple modèle de sphères dures, potentiel d'interaction de type Lennard-Jones)

¹au contraire d'une véritable transition de phase liquide-solide pour laquelle les mêmes paramètres subissent une discontinuité.

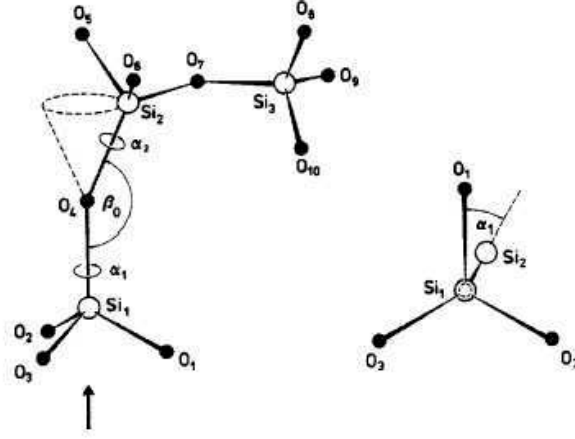


FIG. 2.2: Enchaînement des tétraèdres SiO_4 dans la silice pure. L'angle α_1 est appelé angle diédral ou angle de torsion. Il représente en effet la torsion entre deux tétraèdres SiO_4 successifs (la partie droite est une vue du schéma de gauche suivant la flèche)

- les contraintes apportées sur les longueurs de liaisons, leurs angles respectifs, et la valence lorsque les constituants du matériau amorphe sont reliés par des liaisons covalentes (il s'agit ici de *contraintes de nature chimique*). Les verres silicates utilisés dans ce travail rentrent dans cette dernière catégorie.

Les paramètres déterminant la position des premiers pics de la fonction de distribution radiale sont : (i) la distance moyenne r_1 avec les premiers voisins, (ii) le nombre de ces premiers voisins, (iii) et s'il y a des liaisons covalentes l'angle moyen θ entre les deux premières liaisons à partir de l'atome central. En particulier, la position du premier pic est déterminée par r_1 , le pic étant élargi par les variations statistiques Δr_1 de cette distance et leurs vibrations thermiques. Le deuxième pic se trouve à la distance moyenne $2r_1 \sin(\theta/2)$ et donc aura une composante supplémentaire d'élargissement due aux variations statistiques $\Delta\theta$ de l'angle de liaison. L'augmentation de r conduit à la prise en compte de plus en plus de paramètres dans les facteurs d'élargissement des pics, ce qui explique la valeur constante de la fonction de distribution radiale à la limite des grands r .

Dans les verres d'oxydes, par exemple la silice pure SiO_2 , les fluctuations de longueurs de liaisons sont faibles ($\Delta r_{\text{Si-O}}/r_{\text{Si-O}} \approx 10^{-3}$), et les fluctuations de l'angle de la liaison Si-O-Si pas trop importantes ($\Delta\beta_1/\beta_1 \approx 0,1$, voir figure 2.2 et 2.3(a)). On peut donc définir un polyèdre de coordination autour de chaque élément. Dans le cas de SiO_2 le silicium sera au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, dans le cas du B_2O_3 le bore sera au centre d'un triangle d'atomes d'oxygène (dans ce dernier cas cependant, la coordination peut changer en fonction de l'ajout de modificateurs de réseau).

La structure est donc très ordonnée chimiquement et spatialement à petite échelle. Le désordre provient plutôt de la manière dont les unités polyédriques vont se lier entre elles, ce que l'ordre à moyenne distance s'efforce de décrire.

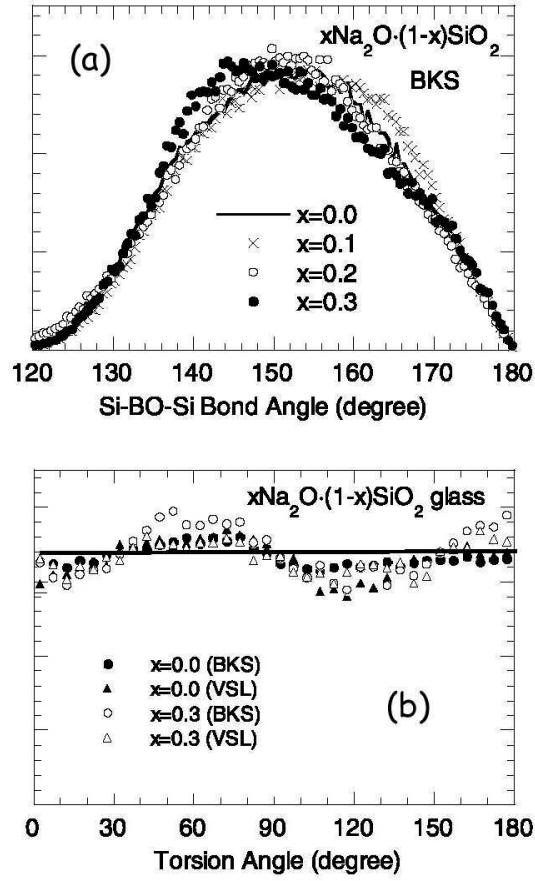


FIG. 2.3: Résultats de simulation de dynamique moléculaire d'un verre silicate : (a) Distribution de l'angle Si-O-Si ; (b) Distribution de l'angle diédral α_1 , la ligne horizontale représente le modèle idéal de Zachariasen. D'après [38], BKS et VSL font référence au type de potentiel interatomique utilisé pour la simulation.

Une grande partie des défauts d'irradiation (chapitre 3) proviennent de la modification de la structure à courte distance (rupture de liaisons, piégeage de charges avec pour conséquence des réarrangements des polyèdres de coordination).

2.1.2 Ordre à moyenne distance

Les fonctions de distribution des paires et des triplets d'atomes ont permis la définition de l'ordre à courte distance. Par extension, les fonctions de distribution d'ordre supérieur vont donner des informations sur l'organisation du réseau vitreux à moyenne distance. Par exemple, la fonction de distribution des quadruplets fait intervenir l'angle dit diédral, en plus des paramètres déjà évoqués plus haut. Cet angle, qui mesure la torsion autour d'une liaison entre deux polyèdres de coordination, est en général distribué sur toute sa plage de valeurs possibles, mais pas de manière uniforme (figure 2.3(b)). Examiner les corrélations d'ordre supérieur revient à étudier les possibilités de superstructures, comme les anneaux boroxol plan dans le B_2O_3 vitreux [39].

En 1932, Zachariasen [40] a proposé un modèle de structure vitreuse dit "CRN" (pour Continuous Random Network) dans lequel : (i) l'arrangement des polyèdres de coordination repose sur une **distribution uniforme de l'angle diédral (figure 2.3(b))**, (ii) une structure sans aucun défaut de coordination (d'où le terme "Continuous"). Pour ces deux raisons, son modèle est idéal.

Dans SiO_2 pure, les tétraèdres SiO_4 sont liés entre eux par leur sommet et les défauts de cette structure sont répertoriés par rapport à l'arrangement CRN. Certains défauts de sa structure sont présents dès la fin de la synthèse du verre (défauts de coordination de type paires de Frenkel, impuretés), ou bien sont induits par une irradiation comme dans ce travail. Dans ce dernier cas, les défauts couramment étudiés sont les défauts de coordination nécessitant la rupture de liaisons chimiques (structure et formation détaillées en partie 3.4.1), et beaucoup moins souvent ceux reliés à l'ordre à moyenne portée (relevant de l'arrangement des polyèdres de coordination) car ces derniers sont plus difficiles à mettre en évidence. La structure d'un verre de composition donnée dépend beaucoup de la manière dont il a été préparé (histoire thermique et mécanique). Ceci traduit l'existence de différences structurales à courtes et moyennes portées et se manifeste à travers ses propriétés physico-chimiques, par exemple celle de diffusion. Cette dernière est en effet dépendante de mécanismes de relaxation à des échelles qui ne sont pas seulement locales.

2.1.3 Cas des verres d'oxydes : formateurs et modificateurs de réseau

Les deux dernières sections ont montré comment un réseau vitreux se structure à partir des atomes le constituant. Pour ce qui est des verres d'oxyde, seules **quelques espèces chimiques, rassemblées dans la famille des *formateurs de réseaux*, sont susceptibles de donner des réseaux vitreux stables** : B (B_2O_3 , $Z = 3$), Si (SiO_2 , $Z = 4$), As (As_2O_3 , $Z = 3$), P (P_2O_5 , $Z = 3$), Ge (GeO_2 , $Z = 4$), Z indiquant le degré de coordination. La couche de valence électronique de ces atomes est de type p , ce qui permet d'engager 3 ou 4 liaisons de nature covalente avec l'oxygène, et ainsi de former les polyèdres à la base de la structure vitreuse. Ces polyèdres sont alors reliés par leur sommet dans une structure du type CRN (les oxygènes sont alors dit "pontants"). Dans les atomes ayant une couche de valence de type p , on trouvera aussi des éléments qui ne sont pas formateurs de réseau

en tant que tels, mais qui en association avec les éléments cités plus haut participent à la tenue du réseau. Par exemple *Pb* ($Z = 2$), mais aussi *Al* ou *Ga* ($Z = 6$) qui partagent des faces et/ou des coins avec les polyèdres adjacents.

Le réseau vitreux peut être altéré par l'introduction dans la composition d'éléments appelés *modificateurs de réseau*. Ces éléments sont couramment des alcalins et des alcalino-terreux ($R = Na, Ca, Li, K, \dots$). Leur couche électronique de valence est de symétrie s , donc sans direction privilégiée, et ils sont de plus très électropositifs. Leur interaction avec l'oxygène est par conséquent à caractère fortement ionique. Leur introduction dans le verre sous forme RO ($R = Ca, \dots$) ou R_2O ($R = Na, Li, K, \dots$) va briser la continuité du réseau en transformant des oxygènes pontants en oxygènes chargés négativement et n'engageant qu'une seule liaison avec le formateur de réseau adjacent (NBO : Non Bridging Oxygen). On peut écrire formellement :

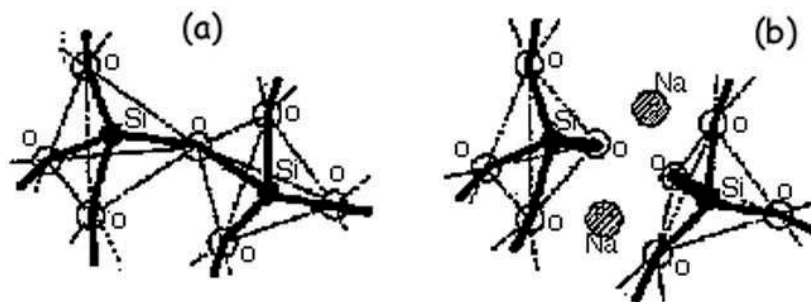
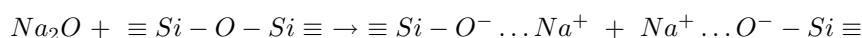


FIG. 2.4: Structure d'un verre, (a) tétraèdres SiO_4 reliés par leur sommet, (b) rupture d'une liaison $Si - O - Si$ sous l'action d'un modificateur (Na_2O)

La dépolymérisation du réseau vitreux se manifeste par la chute de la température de fusion du mélange au fur et à mesure de l'ajout d'un modificateur. Des expériences de diffraction et des simulations Monte Carlo indiquent que le sodium reste proche des oxygènes non pontants. Plus la proportion de sodium introduite est grande, plus le nombre d'oxygènes non pontants liés au Si augmente. On notera par ailleurs la possibilité qu'il y ait dans ce type de verre deux réseaux interpénétrés, l'un covalent organisé autour des tétraèdres SiO_2 et l'autre ionique formé de Na_2O [41].

2.2 Propriétés d'oxydo-réduction dans les verres

Textes de références :

1. *Chemistry of Glasses*, A. Paul, Chapman & Hall, New York, 1982.
2. « Stability of metal ions in molten glass : the definition of reduction and oxidation », J.A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses*, 40(2) (1999) 54.

Dans les verres d'oxydes, de nombreux éléments tels que les métaux de transition (Fe , Cr , Ni , Ag , \dots), peuvent être présents sous différents états redox. Comme nous le verrons

plus loin, ceci est possible grâce à la capacité de l'oxygène à supporter des variations importantes de son état de charge effectif.

Prenons pour exemple l'argent, qui nous intéresse dans ce travail : nous verrons qu'il peut être présent au moins sous forme Ag^0 et Ag^+ , en équilibre redox. Nous montrerons dans ce travail qu'il est nécessaire de tenir compte de cet équilibre lors de la germination/croissance d'agrégats d'argent. Nous présentons donc dans cette partie les principaux paramètres extérieurs dont dépend l'équilibre redox d'un ion métallique plongé dans un verre (pression partielle d'oxygène, température) ainsi que l'influence de la composition sur cet équilibre.

2.2.1 Oxydation-réduction dans les verres

En solution aqueuse, l'étude des propriétés redox fait classiquement appel à des couples redox (Ox/Red), possédant un certain potentiel redox E^0 . Ce dernier est une manière différente de donner l'énergie libre de la réaction d'échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur :



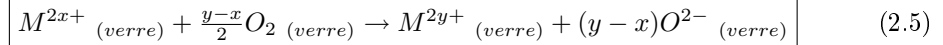
et permet de classer sur une échelle de potentiel les différents couples. Cette échelle permet ensuite de déterminer visuellement les réactions quantitatives entre les différents réactifs en présence. Le même formalisme a été adopté pour décrire les réactions redox dans les verres. Si on considère un ion métallique dans un verre d'oxyde, on écrira alors la demi-réaction redox :



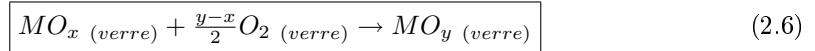
Dans un verre d'oxyde, l'oxygène est classiquement l'élément le plus électronégatif, et sert donc de réservoir de charges négatives plus ou moins disponibles. Il est en équilibre avec sa forme de degré redox 0 :



En combinant (2.3) et (2.4), on obtient l'équation gouvernant l'équilibre redox de l'élément M dans le verre. On peut l'écrire formellement de plusieurs manières différentes [42] dont :



ou, dans une version ne faisant intervenir que les oxydes correspondants aux ions M de valences différentes :



Pour chacune de ces réactions, on peut écrire la constante d'équilibre comme un produit des activités, par exemple pour la première :

$$K = \frac{[a_{M^{2y+}}][a_{O^{2-}}]^{y-x}}{[a_{M^{2x+}}][a_{O_2}]^{\frac{y-x}{2}}} \quad (2.7)$$

et pour la deuxième :

$$K = \frac{[a_{MO_y}]}{[a_{MO_x}][a_{O_2}]^{\frac{y-x}{2}}} \quad (2.8)$$

Ces deux écritures différentes doivent nécessairement donner le même résultat pour la proportion de la forme réduite de M par rapport à sa forme oxydée observée expérimentalement.

Par conséquent, l'activité de chaque espèce intervenant dans les constantes de réaction ci-dessus sera très différente de leur concentration. Exprimé d'un point de vue plus microscopique, les équations (2.5) et (2.6) sont formelles car les espèces ne sont généralement pas présentes dans le verre sous la forme écrite (c'est ce que veut dire l'indice "verre" mentionné à chaque fois) : on ne trouvera pas d'ion O^{2-} isolé (portant effectivement deux charges négatives), ni d'ions métallique M^{2x+} ou M^{2y+} sans leur environnement de ligands par exemple. Les propriétés redox d'un ion M (sa capacité à libérer ou accepter un électron) dépendent donc de manière cruciale de la manière dont il interagit avec son environnement (ici principalement des oxygènes).

En vertu de l'écriture (2.7) de la constante d'équilibre, les facteurs déterminants de l'équilibre redox de M dans un verre seront donc : l'activité de l'oxygène moléculaire O_2 , des ions redox M^{2x+} et M^{2y+} , et de l'oxyanion O^{2-} ainsi que la température T à travers la constante de réaction K . Toute la difficulté de l'étude des réactions redox dans les verres réside dans la connaissance (par le calcul ou la mesure) des activités de la majorité des réactifs et des produits des réactions redox, en particulier celle de l'oxyanion.

Activité des ions redox M^{2x+} et M^{2y+}

Elle dépend de nombreux facteurs comme la nature de l'ion (taille, charge, configuration électronique, polarisabilité, ...) de sa coordination, de la symétrie de l'arrangement des ligands, de leur polarisabilité, et enfin de la température du verre. Généralement, ces effets seront négligés et ce sont les concentrations qui seront utilisées en pratique. Ces effets d'activités seront sensibles dans le cas où de fortes concentrations d'ions M sont introduites dans le verre : ils jouent alors le rôle de modificateurs et participent donc à l'établissement de l'état redox moyen du verre.

Effet de la température

C'est la forme réduite de l'ion M qui est favorisée par les températures de fusion élevées (annexe A.1.4), ce qui a été vérifié expérimentalement [43, 44]. Dans le cas de la préparation de verres à l'argent pour ce travail, nous avons besoin de le dissoudre entièrement sous forme oxydée Ag^+ car un des objectifs est de déterminer l'influence de l'irradiation sur la neutralisation des ions Ag^+ . Nous avons donc diminué la température de fusion au maximum, une limite pratique à ceci étant de conserver l'homogénéité finale du verre.

Activité de l'oxygène moléculaire O_2

On utilise généralement la pression partielle en oxygène au-dessus du verre en fusion, mais ce n'est valable que pour des pressions pas trop grandes. Une augmentation de la pression partielle d'oxygène favorise la forme oxydée d'un ion multivalent [45]. La figure 2.5 représente l'effet de l'oxygène moléculaire pour différents couples redox (annexe A.1.3).

L'argent est, parmi les différents couples redox envisagés, celui qui se trouvera le plus aisément sous forme neutre (figure 2.5) ce qui illustre la difficulté que l'on a en pratique à le garder sous forme oxydée dans un verre.

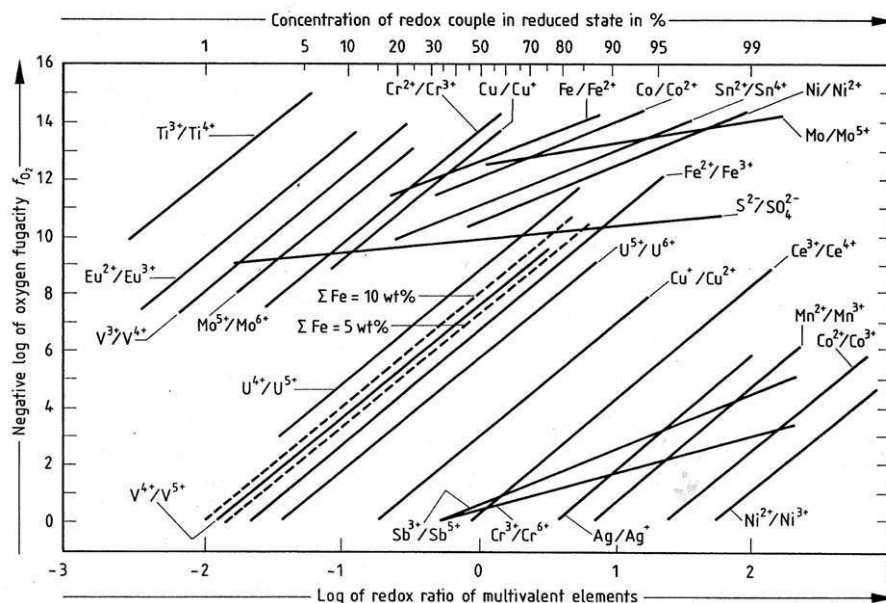


FIG. 2.5: Variation de la fraction de la forme réduite sur la forme oxydée de différents couples redox en fonction de la fugacité (pression partielle) de O_2 au-dessus d'un borosilicate à $T = 1150^\circ C$. (D'après Schreiber [46])

Activité de l'oxyanion

Cette activité recouvre principalement l'effet de la composition de la matrice, mais la relation entre les deux est difficile à prévoir. Nous utiliserons ici la notion de basicité optique d'un verre. Cette grandeur a été introduite par Duffy [47] à partir d'une description orbitale de la densité électronique des ions M (voir annexe A.1.2 pour une introduction). On appellera basicité d'un verre la capacité de ses oxygènes à rendre disponible leurs charges pour la stabilisation des cations métalliques. L'ajout de modificateurs, en induisant la dépolymérisation du réseau vitreux, provoque une hausse progressive de la charge négative portée par les oxygènes et l'augmentation de la basicité du verre. Expérimentalement, on observe (figure 2.6) le déplacement de l'équilibre vers la forme *oxydée* de l'ion M à mesure que la basicité du verre augmente.

Ainsi, il sera plus favorable d'utiliser un verre silicate que la silice pure, moins basique, lorsqu'il s'agira de tester les effets de l'irradiation sur la précipitation d'argent.

2.2.2 Quid des propriétés redox en dessous de la température de fusion ?

La majorité des études des propriétés redox des verres a été réalisée à l'état fondu, pour lequel on peut observer l'établissement d'un équilibre entre les différents états redox d'un élément ajouté au verre fondu. La vitesse d'établissement de cet équilibre dépend de la température et de la durée de la fonte, pour des raisons cinétiques.

Or, ce sont des verres trempés à température inférieure à la température de transition

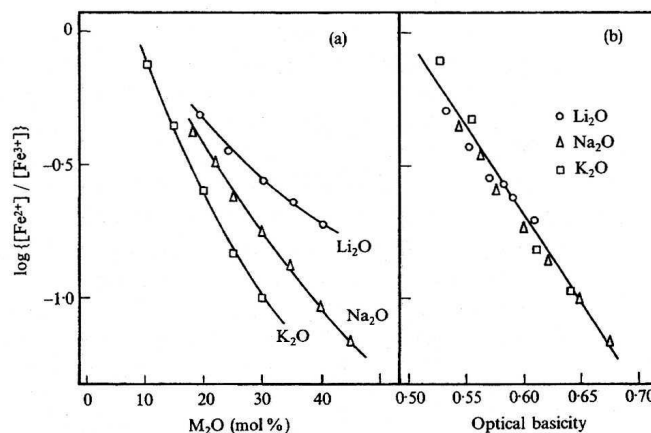


FIG. 2.6: (a) : variation du rapport de la forme réduite sur la forme oxydée du Fe en fonction de l'ajout de modificateurs, pour des verres de silicates d'alcalins en fusion à 1400 °C sous air. (b) : Les mêmes mesures, mais en fonction de la basicité optique des compositions correspondantes. Elle permet en plus de rassembler sous un modèle unique le comportement de verres de compositions très différentes (d'après Baucke [48]).

vitreuse qui nous intéressent dans ce travail : que deviennent les propriétés redox d'un verre lorsqu'on diminue fortement sa température? **On admet à ce propos qu'un verre conserve les propriétés redox (proportions respectives des différents états de charge...) qu'il avait juste avant d'être coulé².** Ceci justifie l'intérêt porté ci-dessus aux propriétés redox en fonction des paramètres de la fusion.

Cependant, nous nous intéressons ici à la modification des propriétés dans la couche superficielle du verre (0 – 4 μm de profondeur). Cette distance est suffisamment faible pour que les constituants de l'atmosphère du recuit puissent la parcourir par diffusion. L'atmosphère du recuit n'étant généralement pas la même que celle de la fusion, on peut donc s'attendre à des modifications de l'état redox du verre, voire des modifications de la microstructure et des propriétés de diffusion. Des effets de ce type ont par exemple été rapportés par Miotello [49] à propos de la croissance d'agrégats d'or dans de la silice pure implantée et recuite dans différentes atmosphères (He , N_2 , O_2 , c'est pour ce dernier que la croissance est plus rapide), par Schmidt [50] dans le cas de la croissance d'agrégats de Ge dans la silice pure sous atmosphère d'oxygène (oxydation progressive des nanocristaux de Ge en GeO_2), ou bien encore par Ekimov [36] pour la croissance d'agrégats de CdS dans un film de silice (croissance plus rapide sous H_2 que sous air).

Nous avons utilisé des verres d'oxydes : les atmosphères pouvant induire des changements du redox des verres sont celles contenant de l'oxygène (O_2 , H_2O) ou bien susceptibles de réagir avec lui (H_2). Afin d'éviter cela, nous avons choisi (partie 4.1.3) un gaz relativement inerte de ce point de vue : N_2 . Ce gaz est connu pour se lier faiblement (interaction de type Van der Waals) avec le réseau vitreux. Ce n'est par contre pas le cas de l'ammoniac NH_3 qui peut réagir chimiquement avec le réseau pour

²La majorité des études spectroscopiques est d'ailleurs menée à température ambiante et non sur le verre fondu...

se substituer à l'oxygène de liaison $Si - O$ [51].

2.2.3 Redox et irradiation

Nous verrons au chapitre suivant qu'un des effets d'un rayonnement ionisant, et donc en particulier des irradiations ioniques, sur un verre est le piégeage de charges (électrons et trous) sur les atomes du réseau. Du point de vue redox, ces électrons (resp. trous) piégés ne seront autres que des réducteurs (resp. oxydants) puissants. En effet, ces charges piégées sont instables (un recuit en-dessous de la température de transition vitreuse suffit à les libérer) et les réactions de recombinaison peuvent aussi s'envisager comme des réactions chimiques d'oxydo-réduction. Nous montrerons par la suite dans le cas de l'argent que les effets redox induits par irradiation sont susceptibles de modifier de manière radicale les propriétés de précipitation.

Notons pour finir que de tels effets sont bien décrits en solution aqueuse, avec des applications pratiques dans le domaine des émulsions photographiques. Nous expliciterons dans ce travail cette analogie très forte, en nous efforçant de dégager les spécificités liées à l'utilisation d'irradiations ioniques.

2.3 Propriétés de diffusion

Il ne peut y avoir de croissance sans diffusion (chapitre 1). Dans cette partie, nous allons donc présenter les quelques caractéristiques de la diffusion dans les verres en insistant sur l'influence des interactions chimiques du diffuseur avec son environnement.

On trouve un certain nombre d'articles de revues dans la littérature traitant de la diffusion dans les verres :

- R.H. Doremus, in *Modern Aspect of the Vitreous State*, vol.2, ed. J.D. Mackenzie, Butterworth, London 1962, p.1 .
- G.H. Frischat, *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*, Trans Tech Publ., Aedermannsdorf 1975.
- R. Terai and R. Hayami, *J. Non-Cryst. Solids*, **18(2)** (1975) 217.

De plus, on trouvera une compilation de diverses mesures de diffusion faites dans les verres (fondus ou pas) dans Zhabrev *et al.* [52].

Dans un solide ionique, la diffusion se fait à partir de sites interstitiels ou substitutionnels bien identifiables (géométrie, taille...). Les mécanismes de saut entre ces sites sont donc en nombre fini et on peut *a priori* calculer pour chacun une énergie d'activation de la diffusion E , permettant ensuite de dériver le coefficient de diffusion par la formule d'Einstein-Smoluchowski :

$$D = D_0 \exp - \frac{E}{k_B T} \quad (2.9)$$

Le cas des verres est plus complexe. Nous avons vu en partie 2.1 que la structure des verres d'oxydes pouvait se décrire comme un enchaînement plus ou moins continu de polyèdres de coordination, qui définissent donc des distributions de tailles d'interstices. À la différence des solides cristallins, la hauteur des barrière de potentiel entre deux minima n'est donc pas identique d'un saut à l'autre. Expérimentalement, on vérifie cependant la relation 2.9, l'énergie d'activation trouvée n'étant alors qu'une moyenne. On peut montrer théoriquement que la convergence vers un comportement avec une seule énergie d'activation est réalisée quand le nombre de sauts devient grand [53].

Les modèles de diffusion dans les verres s'efforcent de calculer l'énergie d'activation moyenne

et le préfacteur en fonction de la nature de l'élément diffusant et de ses interactions avec le milieu environnant. L'énergie d'activation se scinde généralement en deux parties : une composante de dissociation traduisant les liaisons (a priori de nature ionico-covalente) engagées par l'élément diffusant avec son environnement, et une composante de mécanique de dilatation du réseau lors du passage de l'élément d'un site à l'autre. La nature de la liaison chimique du diffuseur avec son environnement est particulièrement importante.

2.3.1 Diffusion des gaz rares et des molécules

Les gaz rares sont inertes chimiquement, ils n'engagent pas de liaisons avec le réseau vitreux. Leur diffusion dans les verres silicates se fait donc comme dans un solide plus ou moins ouvert. La seule composante de l'énergie d'activation est celle de dilatation et a été évaluée par Anderson et Stuart [54]. Leur modèle est en accord correct avec les données de diffusion de gaz rares dans la silice pure, le cas de verres silicates posant plus de problèmes. On trouvera dans Shelby [55] une discussion plus complète de ces modèles.

La constante d'activation de la diffusion de molécules pouvant interagir chimiquement avec le milieu semble pouvoir se décrire de la même manière, la taille rentrant en jeu étant la taille moléculaire (hydrogène [56], oxygène [57], molécule d'eau [58]).

La diffusion des métaux nobles sous forme neutre rentre probablement dans cette catégorie, mais on trouve peu de données fiables sur leur diffusion dans cet état chimique.

2.3.2 Diffusion ionique

En dehors des gaz rares et de certaines molécules, les autres éléments susceptibles de diffuser dans les verres développent des interactions chimiques avec leur entourage, ce qui introduit des composantes supplémentaires dans l'énergie d'activation de la diffusion. En particulier dans le cas des ions, ceux-ci engagent des liaisons ionico-covalente avec leurs voisins immédiats. Dans les verres d'oxydes par exemple, le réseau est constitué d'anions (en grande majorité des ions oxydes O^{2-}) situés aux sommets des polyèdres de coordination (partie 2.1) et liés de manière covalente (e.g. avec Si^{4+}) ou bien ionique (e.g. avec Na^+) avec les cations du réseau.

Mécanismes de diffusion ionique

Les plus rapides diffuseurs ioniques sont sans conteste les alcalins, et on trouve de nombreuses études de leur propriétés de diffusion en fonction de la température, de la composition et des conditions de synthèse des verres dans le cas particulier du sodium [59]. La comparaison des expériences de diffusion et de conductivité ³ est l'objet de nombreux débats sur les mécanismes possibles de diffusion. Ces derniers s'inspirent de la diffusion dans les cristaux ioniques (transport libre, assistée par lacune, par interstitiel, "interstitialcy", ...).

Diffusion des formateurs de réseau

De même que dans les cristaux ioniques, les anions du réseau (ici : O^{2-}) sont très peu mobiles. Les données que l'on trouve dans la littérature peuvent être regroupées en deux

³Qui sont reliées par la formule Nernst-Einstein.

catégories distinctes suivant que l'on regarde la diffusion d'oxygène moléculaire (faibles énergies d'activation) ou bien celle de l'oxygène du réseau (fortes énergies d'activation) [60]. Une évaluation de la constante de diffusion de O^{2-} dans un verre de composition (16 Na_2O , 12 CaO , 72 SiO_2) proche de celles utilisées dans ce travail est donnée par Terai *et al.* [61], ils trouvent $D = 8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $T = 1073 \text{ K}$, et en extrapolant leurs données on trouve $D = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $T = 673 \text{ K}$. On trouve le même ordre de grandeur de coefficient de diffusion pour O^{2-} dans la silice pure vers 1000°C [59]. Les oxyanions sont donc très peu mobiles à des températures proches de T_g .

Les cations formateurs de réseaux, liés de manière covalente avec les oxyanions, sont de manière générale quasi-immobiles. Par exemple, on trouve très peu de mesures de diffusion de Si^{4+} [59], et seulement à l'état fondu. En dessous de T_g , on pourra donc considérer le silicium comme immobile.

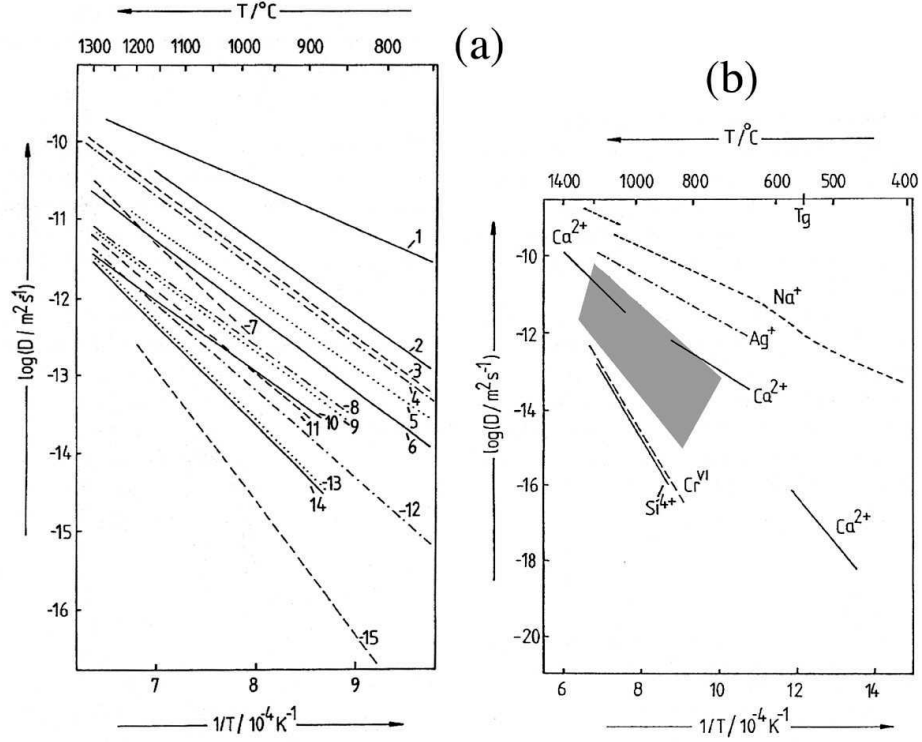


FIG. 2.7: (a) Coefficient de diffusion de multiples ions déterminé par méthode voltamétrique dans un verre silicate sodo-calcique. 1 : Ag^+ , 2 : Cd^{2+} , 3 : Fe^{3+} , 4 : Ni^{2+} , 5 : Te^{4+} , 6 : Cr^{3+} , 7 : Zn^{2+} , 8 : Bi^{3+} , 9 : As^{3+} , 10 : Pb^{2+} , 11 : Co^{2+} , 12 : Sb^{3+} , 13 : Sn^{4+} , 14 : Ta^{3+} , 15 : Cr^{6+} . (b) Mise en perspective des coefficients de diffusion mesurés en (a) (zone grisée) sur une gamme plus importante de température et comparaison avec la diffusion d'autres ions (Si^{4+} , Na^+ , Ca^{2+}) déterminée par méthode de traceurs. Les coefficients de diffusion sont donnés ici en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. (D'après Rüssel [62])

Diffusion des cations

Les modificateurs de réseaux du type alcalins et alcalino-terreux ainsi que les éléments de transition sont liés de manière beaucoup plus ionique avec les oxygènes, et sont beaucoup plus mobiles. La diffusion de ces cations dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition du verre (voir par exemple l'effet de formateurs ou de modificateurs de réseau de nature différente sur la diffusion du Na^+ [59]), la méthode de synthèse et l'importance d'impuretés (e.g. l'influence de la méthode de synthèse, et ses conséquences sur la teneur en eau, sur la diffusion de Na^+ dans la silice pure [59]).

À composition et méthode de synthèse fixées, on trouve expérimentalement un certain nombre de corrélations entre les rayons ioniques, les énergies d'activation et les coefficients de diffusion : plus un ion est gros et chargé, plus sa constante de diffusion est faible [63]. Rüssel [62] (figure 2.7) et Claussen [64] présentent l'étude de la diffusion d'un grand nombre d'ions dans un verre fondu silicate sodo-calcique et borosilicate, respectivement. D'après la figure 2.7 (b) on peut estimer le coefficient de diffusion moyen des ions de la zone grisée (dont Te^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} qui sont d'intérêt dans ce travail) de l'ordre de $10^{-13} - 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ aux alentours de la T_g , ce qui est suffisamment important⁴ pour que les ions puissent participer à la croissance d'agrégats qui les contiennent (tels quels ou bien sous forme réduite).

On peut donc résumer la diffusion dans les verres d'oxydes de la manière suivante : les liaisons chimiques entre les cations formateurs de réseau et les oxyanions définissent un enchaînement de polyèdres, plus ou moins rigide et discontinu (suivant la concentration de modificateurs et la température) et que l'on pourra considérer comme fixe à nos températures de travail ($\leq T_g$). Les autres cations et les molécules sont au contraire mobiles, de manière variable suivant leur charge et leur taille.

2.4 Précipitation dans les verres versus théorie classique de la germination/croissance

La synthèse de nanocristaux est possible dans de nombreux milieux : verres et cristaux inorganiques, polymères, solutions liquides, surfaces (voir Perenboom *et al.* [3] et Halperin [65] pour les nanocristaux métalliques et Gaponenko [2] pour les nanocristaux semiconducteurs). Par ailleurs, il existe dans une matrice donnée de multiples méthodes de synthèse. Par exemple dans les verres, on peut procéder par trempe de verre contenant le semiconducteur dilué, par procédé sol-gel, par encapsulation dans les zéolithes, par des méthodes de co-évaporation (magnetron RF sputtering qui permet de faire des agrégats de Si ou Ge , mais aussi de II-VI dans des films de silice pure), par implantation. . . Nous nous concentrons ci-dessous sur la synthèse dans les verres d'oxydes par fusion directe d'une composition (silicates, borosilicates et phosphates) contenant les éléments du semiconducteur/métal.

Cette méthode de synthèse dans les verres est la plus ancienne. Elle consiste à introduire les éléments du nanocristal dans le verre avant sa fonte de manière à réaliser la sursaturation. À la fin de la fonte, le verre doit être trempé suffisamment rapidement afin de prévenir tout début de croissance (ce point est néanmoins très difficile à vérifier). Une ou plusieurs étapes de recuit permettent ensuite de faire croître les nanocristaux de manière plus ou

⁴À titre d'exemple, un coefficient de $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ représente une longueur moyenne de diffusion de 20 nm en 1 h.

moins contrôlée.

Un examen critique de la littérature concernant la précipitation d'agrégats métalliques (partie 2.4.1) et semiconducteurs (partie 2.4.2) dans les verres montrera que la théorie classique de la germination/croissance (chapitre 1) n'en rend pas compte. Il est en effet nécessaire de relier la précipitation à la physico-chimie spécifique des verres d'oxydes. Nous avons vu ci-dessus (parties 2.1 et 2.2) qu'un élément donné engage des interactions chimiques plus ou moins fortes avec le verre d'oxyde dans lequel il est inclus. Elles vont dépendre de sa charge, de sa taille, de la nature des liaisons engagées avec l'oxygène. . . Ceci détermine fortement sa mobilité (partie 2.3) et sa solubilité. Jusqu'ici, il semble que les schémas classiques de la germination/croissance du chapitre 1 peuvent s'appliquer.

Ce n'est plus le cas quand on remarque que les cations peuvent exister sous plusieurs valences différentes - notées B et B' par exemple - dans un verre d'oxyde (partie 2.2 sur le redox). Imaginons alors que les conditions sont réunies pour que l'une des valences (B) d'un ion donné précipite dans le verre. Les conséquences se déclinent sur deux plans :

- *La thermodynamique de la précipitation* (i.e. les réactions chimiques) : la détermination des conditions de démixtion d'un mélange binaire A-B fait intervenir les différentes possibilités de réaction entre les deux éléments (via leur enthalpie de liaison par exemple, partie 1.1). La situation est moins simple dans le cas d'un mélange de valence. **Du fait de l'existence d'une réaction redox $B \rightleftharpoons B'$ entre B et B', on ne peut exclure la participation des précipités au processus redox (réactions du type : $B_n \rightleftharpoons B'_n$) et donc à des modifications des conditions thermodynamiques de démixtion.**
- *Le déroulement de la germination/croissance* : il est très probable que la valence B' participe maintenant à la cinétique de la démixtion. Une approche correcte de la germination doit donc prendre en compte les deux formes chimiques B et B', et non plus seulement le nombre de B dans l'agrégat (partie 1.2.1). Ensuite, les deux valences B et B' développent des interactions différentes avec le réseau vitreux et n'ont donc pas des coefficients de diffusion identiques. **La cinétique de croissance sera donc affectée à plusieurs titres - le gradient de concentration étant déterminé par la combinaison des coefficients de diffusion et des conditions de solubilité - par le mélange de valence.**

Ces considérations concernent *a priori* la croissance d'agrégats de nature différente (métallique ou semiconducteur) dans les oxydes. Cependant, les semiconducteurs sont souvent des composés binaires (voire ternaires, Si et Ge mis à part), ce qui complique encore le schéma du mélange de valence présenté ci-dessus (voir partie 2.4.2). Ci-dessous, nous examinons successivement les cas d'agrégats métalliques et semiconducteurs composites.

2.4.1 Agrégats métalliques

La croissance d'agrégats métalliques dans les matériaux diélectriques intéresse de multiples domaines. Historiquement, ils ont été utilisés pour leurs propriétés de coloration : l'or et le cuivre sont réputés pour leur coloration rubis intense, et l'argent pour sa coloration jaune. Ces colorations ont pour origine l'absorption du plasmon de surface dans le régime des petites tailles ($\approx 1 - 10 \text{ nm}$) (annexe B.2). Les verres dopés avec des agrégats métalliques possèdent aussi des propriétés optiques non linéaires plus intéressantes que les verres non dopés (susceptibilité d'ordre 3 importante), ce qui explique l'intérêt renouvelé pour ces matériaux dans les dernières années. Encore plus récemment, les propriétés de la résonance

plasmon dans le guidage de la lumière ont été démontrées [66].

La fabrication de verres colorés par des particules métalliques est connue depuis des siècles [4, 5]. Nous nous concentrons par la suite sur le cas de l'argent, que nous avons utilisé dans notre travail, car ses clusters de faibles taille sont très facilement détectables par absorption optique et par RPE (partie 4.6). Le principe de la synthèse de nanocristaux d'argent dans les verres d'oxydes est le suivant. De l'oxyde d'argent est inclus dans la composition d'un verre d'oxydes (silicate, borosilicate, phosphate...) avant sa fusion. Le verre ainsi obtenu est trempé rapidement afin d'éviter toute croissance qu'un recuit ultérieur est chargée de contrôler. Le problème à résoudre lors de cette synthèse est d'introduire une grande quantité d'argent dans le verre sans qu'il ne précipite (la solubilité de Ag^0 est très faible). Certains formateurs de réseau tels que Al_2O_3 ou P_2O_5 ou PbO déplacent l'équilibre redox vers la forme oxydée (e.g. Ag^+). On peut aussi faire augmenter la pression partielle d'oxygène ou diminuer la température à la fin de la fusion (partie 2.2.1). Cependant, ces conditions sont souvent trop oxydantes et inhibent la croissance ultérieure : l'équilibre redox $Ag^0 \rightleftharpoons Ag^+$ est trop déplacé vers la forme oxydée, et la baisse de la température du verre n'est pas suffisante pour déplacer l'équilibre de manière à ce que la concentration de Ag^0 dépasse sa solubilité. Il est nécessaire d'ajouter des éléments redox multivalents du type Sn , Sb , As afin de déplacer l'équilibre ci-dessus vers la forme Ag^0 lors de recuits en dessous de T_g . L'argent, majoritairement sous forme oxydée après la trempe, sera de cette manière progressivement réduit durant la croissance ($2 Ag^+ + As^{3+} \rightleftharpoons 2 Ag^0 + As^{5+}$). Classiquement, le contrôle de la taille des agrégats est obtenu par un traitement thermique des échantillons préalablement dopés par le métal.

On se trouve certainement dans une situation de mélange des valences du métal dans le verre, mais aucune des études de la cinétique de croissance présentées ci-dessous n'en tiennent compte. La cinétique de croissance dans ces verres a été peu étudiée [67, 68, 69]. Itoigawa [68] observe une dépendance en $t^{1/3}$ du rayon moyen déterminé par Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur deux décades de temps, ce qui est significatif, mais mesure une distribution de taille qui n'est pas de forme LSW. Par une étude systématique, Kellermann [69] montre aussi par SAXS (Small Angle X-ray Scattering) que le rayon moyen varie en $t^{1/3}$, mais ne peut rien dire sur la forme précise de la distribution de taille (on ne peut mesurer que les moments d'ordre 1 et 2 de la distribution de taille par cette méthode). Il ne peut donc pas conclure sur la pertinence du mécanisme LSW de mûrissement.

Un des objectifs de ce travail de thèse sera donc de mettre en évidence expérimentalement l'influence du mélange des valences de métaux sur leur précipitation dans les verres d'oxydes. Nous utiliserons pour cela des rayonnements ionisants, qui affectent directement l'état de charge des composants du verre, et montrerons par la même occasion que ceux-ci sont un moyen de contrôle de la croissance.

2.4.2 Agrégats semiconducteurs

La croissance de nanocristaux de type I-VII ($CuCl$, $CuBr$, CuI , $AgBr$, AgI) II-VI (CdS , $CdSe$, $CdS_{1-x}Se_x$, $CdTe_{1-x}S_x$, ...), et IV-VI (PbS , $PbSe$, $PbTe$) est possible dans les verres d'oxydes [2].

Les nanocristaux I-VII sont utilisés de manière commerciale pour leurs propriétés photochromiques, dans des verres silicates et borosilicates. Les II-VI (notamment $CdS_{1-x}Se_x$) servent à la confection de filtres colorés. Les méthodes empiriques de synthèse de nano-

cristaux semiconducteurs sont connues depuis plusieurs décennies. C'est plus récemment (milieu des années 80) que la synthèse de ces objets a connu un regain d'intérêt, motivé tant théoriquement du point de vue de la compréhension de leurs propriétés optiques, que pratiquement par la possibilité d'applications photoniques. Les agrégats semiconducteurs voyant leur gap effectif augmenter avec la diminution de leur taille [70], on peut envisager de contrôler la croissance afin de le régler dans la gamme des longueurs d'ondes télécom. Il est donc particulièrement important ici d'avoir une distribution de taille la plus fine possible.

Remarquons tout d'abord qu'il s'agit ici de faire croître des agrégats composés de deux à trois éléments différents. On est donc déjà dans des conditions très différentes de celles de LSW.

Les effets suivants conduisent à des modifications de la théorie du mûrissement selon LSW :

- De même que suggéré en introduction de la partie 2.4, *le mélange de valences* d'un élément donné est possible. Si l'on se restreint à la croissance de chalcogénures, nous verrons par la suite qu'il est fortement improbable pour *Pb* ou *Cd*, les éléments étant généralement dans l'état +II dans les verres d'oxydes courants (annexe A.3). Mais par contre, le cas des chalcogènes est nettement moins favorable, ceux-ci pouvant être présents dans les oxydes avec des états redox allant de -II à +VI suivant les conditions redox du verre (annexe A.2).
- **Les constituants des nanocristaux étant de nature chimique différente, leur interaction avec la matrice hôte n'est pas identique : solubilité, coefficient de diffusion,...** Par exemple, il faut maintenant écrire autant de relations de Gibbs-Thompson que d'éléments dans le nanocristal. Le taux de croissance du rayon d'un agrégat sera par conséquent sous une forme plus complexe que dans le chapitre 1.
- **La stoechiométrie des agrégats peut *a priori* varier au cours de la germination/croissance** (probablement d'autant plus que les effets de surface sont importants, c'est-à-dire pendant l'étape de germination).

Examinons quelques observations incompatibles avec les résultats de LSW.

Les compositions de verres contenant des chalcogènes ont été définies empiriquement selon les propriétés désirées. Ce sont généralement des compositions de type borosilicates *SiO₂*, *B₂O₃*, *Na₂O*, *K₂O*, *CaO* ou *ZnO* [71, 35, 72, 73] dans lesquelles on atteint des concentrations de dopage en semiconducteur de l'ordre de la fraction de wt% (pourcent en masse).

Problème de rétention

Le problème des compositions à base de silicates est celui de la rétention des chalcogènes (voir partie A.2.1). La fraction importante de *ZnO* que l'on trouve dans ces verres, ainsi que la fusion en atmosphère réductrice⁵ améliore cette rétention. On atteint ainsi des concentrations de l'ordre de 0,1 %at, ce qui reste faible. Le zinc joue aussi probablement un rôle dans la croissance, en se substituant en partie au cadmium dans les nanocristaux [74]. Cette observation éloigne encore plus le système des conditions de mûrissement selon LSW. Plus récemment, une rétention en semiconducteur dix fois supérieure à celle des silicates a été montrée dans des compositions à base de phosphate (système *P₂O₅* - *Na₂O* - *ZnO* - *AlF₃*)

⁵de manière à favoriser la forme réduite X^{2-} des chalcogènes

[75, 76].

Avant même le contrôle de la croissance (après la coulée), l'élaboration de verres aux chalcogénures obéit à des impératifs de rétention lors de la fusion. On voit donc déjà l'intérêt d'utiliser des faisceaux d'ions pour dépasser ces limites de rétention, ce qui permet de se concentrer sur l'effet de la composition du verre hôte sur le seul contrôle de la croissance.

Propriétés de croissance

La croissance d'agrégats dans les verres a été étudiée à l'aide de différentes techniques. Les plus intéressantes sont la MET (pour la détermination de la forme de la distribution de taille), et les méthodes de diffusion de neutrons (Small Angle Neutron Scattering - SANS) ou de rayons X (SAXS) pour la détermination des variations du rayon moyen et de la fraction volumique de nanocristaux⁶. Il est aussi possible d'utiliser l'absorption optique pour avoir une idée de l'ordre de grandeur de la taille des agrégats et de leur densité, mais les résultats sont alors dépendants des hypothèses d'interprétation des spectres (forces d'oscillateur et relation taille-gap effectif).

Les résultats expérimentaux sont généralement discutés en fonction du modèle classique de germination - croissance - mûrissement (chapitre 1), par exemple [36]. Cependant, la séparation des étapes de mûrissement et de croissance indépendante est rarement nette et l'exposant temporel de la loi de croissance semble plutôt varier continûment dans la gamme de temps/température étudiée.

La *première étape de la séparation de phase* se fait à rayon constant [36, 77]. C'est la quantité précipitée qui augmente pendant cette phase, jusqu'à ce que la majorité du semiconducteur initial soit sous forme nanocristalline [77]. C'est pendant cette étape que la distribution de taille est la plus fine ($FWHM \approx 0,1 - 0,15\langle R \rangle$) et approximativement gaussienne.

Le *régime de croissance indépendante* n'est pas observable facilement. Quelques auteurs le rapportent sur la base d'une variation du rayon moyen en $t^{1/2}$ [36, 77, 35, 78, 26]. La mesure de Lipovskii [78] est basée sur l'absorption optique d'agrégats de PbS sur un intervalle de durée de recuit de moins d'une décade : il est difficile de conclure à un régime de croissance indépendante sur la base des données fournies. La dispersion est très importante, et surtout la courbe doit être ajustée avec des loi du type $\langle R \rangle = R_0 + \alpha t^\beta$ ⁷, ce qui est possible dans le cas présent avec des couples de paramètres allant de $[R_0 = 0, \beta = 0,5]$ à $[R_0 = 3 \text{ nm}, \beta = 0,85]$ ⁸. Cet exemple illustre la difficulté de l'évaluation de la loi de croissance avec la simple donnée de quelques rayons en fonction du temps de recuit. Les expériences de Lublinskaya [77] sont plus concluantes à cet égard car on peut déterminer le moment où le rayon commence à croître et la valeur de ce rayon initial R_0 . Cependant, la quantité précipitée est presque à saturation lorsque le rayon commence à croître, et on devrait donc se trouver en régime de croissance compétitive et non pas indépendante comme le suggèrent les auteurs pour justifier leur ajustement en $t^{1/2}$. Les mesures SAXS de Kellermann [35] et Craievich [26], montrant la croissance du rayon à densité de nanocristaux constante font la démonstration de l'existence d'un régime de croissance indépendante dans

⁶Néanmoins, l'interprétation en SANS et SAXS est modèles-dépendante.

⁷L'étape de mûrissement ne commence en effet qu'après un début de croissance.

⁸Des valeurs de R_0 de quelques nanomètres sont parfaitement envisageables d'après les mesures de Ekimov [36] et Lublinskaya [77]

le cas de $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ et $PbTe$ respectivement. Cependant la loi de variation du rayon moyen est là encore plus affirmée que démontrée : des ajustements du type $\langle R \rangle = R_0 + \alpha t^\beta$ ne sont pas considérés.

Enfin, un certain nombre de questions se posent aussi concernant *le régime de mûrissement*. Même si l'évolution du rayon moyen en fonction du temps est compatible avec une loi en $t^{1/3}$ [35, 36, 71], la validité de l'interprétation selon la théorie développée par LSW est loin d'être démontrée. Tout d'abord remarquons que la relation entre la valeur de l'exposant de la loi temporelle de croissance et le mécanisme de la croissance n'est pas univoque [29], et ensuite il existe des problèmes d'ajustement des données expérimentales avec les lois temporelles. Mais la preuve la plus nette de déviation par rapport aux mécanisme LSW est la forme des distributions de taille observée par Potter [71] (malgré les affirmations des auteurs, la distribution de taille, apparemment gaussienne, ne présente pas de queue vers les petites tailles), par Lublinskaya [77] (forme gaussienne élargie par rapport à l'étape de "germination") et de manière encore plus contradictoire par Ekimov [36] (distribution de forme presque lognormale!).

Les déviations au comportement LSW ont donc ici pour origine la nature composite des agrégats. En conclusion, peu d'études sur l'influence de la composition sur les propriétés de croissance d'agrégats de chalcogénures dans les verres, notamment sur le rôle exact du zinc - omniprésent dans les compositions⁹. Comme dans le cas de la croissance d'agrégats métalliques, remarquons qu'il est difficile, face aux multiples mécanismes en jeu dans la croissance, de conclure à l'importance respective de chacun à partir de l'observations des exposants temporels et des formes de distributions.

Concernant l'étude de la croissance d'agrégats semiconducteurs dans ce travail, nous nous attacherons, en utilisant des faisceaux d'ions : (i) à montrer l'importance de la chimie des chalcogènes dans la formation de chalcogénures de Pb dans les verres, (ii) à montrer que la quantité d'information contenue dans les distributions de taille observées est faible, (iii) à mettre au point une nouvelle méthode de synthèse élargissant les possibilités de contrôle de la chimie de la précipitation.

⁹Sans aller pour l'instant jusqu'à étudier l'influence de la composition sur leur propriétés optiques : seul exemple trouvé concernant l'effet de la nature de l'alcalin sur les propriétés de recombinaison d'exciton photocréé [79].

Chapitre 3

Effets de rayonnements ionisants

Dans ce travail, nous avons utilisé les faisceaux d'ions afin de doper le matériau initial de manière contrôlée (régime d'implantation), ou bien de le modifier en générant des défauts et/ou une mobilité accélérée des composants du nanocristal (régime d'irradiation). Dans le premier cas, la croissance est observée lors de recuits à des températures proches de T_g , pour lesquelles les effets de création de défauts lors du ralentissement des ions sont négligeables. Nous n'entrerons donc pas très avant dans la présentation de ce régime de perte d'énergie. Par contre, nous allons mettre en évidence l'effet d'irradiation par des ions énergétiques sur la croissance d'agrégats d'argent. Nous nous concentrerons donc dans ce chapitre sur la nature des modifications apportées par le passage de ces ions, en les comparant notamment aux effets d'irradiation par des photons. Nous décrirons d'abord les processus d'interaction élémentaires (partie 3.1) de l'ion incident avec les noyaux et les électrons de la cible. Dans un deuxième temps, nous montrerons que la densité d'énergie déposée dans le cas d'irradiation ionique est beaucoup plus importante que celle que l'on rencontre après irradiation γ (partie 3.2). Enfin, nous aborderons succinctement les étapes intermédiaires du retour à l'équilibre du matériau soumis à irradiation (partie 3.3) avant de présenter les caractéristiques des principaux défauts trouvés après irradiation de verres silicates (partie 3.4), en lien avec les différences de dépôt d'énergie constatées plus haut.

3.1 Interaction ion-matière

Textes de références :

1. N. Bohr, *Mat. Fys. Medd. Vid. Selk.* **18(8)** (1948).
2. P. Sigmund, *Rad. Eff.* **1** (1969) 15.
3. J. Lindhard M. Scharff and H.E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Vid. Selk.* **33(14)** (1963).

La pénétration de particules chargées dans la matière s'accompagne de multiples interactions qui vont progressivement transférer l'énergie de la particule à l'ensemble du milieu. On en distingue principalement deux types :

- l'ion incident peut subir des collisions élastiques avec les noyaux atomiques de la cible et induire des déplacements atomiques (ralentissement nucléaire).
- l'ion incident peut aussi interagir avec les électrons de la cible lors de collisions inélastiques¹, ce qui provoque des excitations individuelles ou collec-

¹Ceci veut dire que l'état interne d'un des éléments de l'interaction change (ex : ionisation de l'atome)

tives du bain d'électrons : ionisation de liaisons, éjection et migration de charges (ralentissement électronique).

On suppose [80] généralement que les deux processus d'interaction peuvent être découplés et qu'on peut donc écrire la perte d'énergie de la particule comme la somme des deux contributions correspondantes :

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{nucl} + \left. \frac{dE}{dx} \right|_{elec} \quad (3.1)$$

Elles seront détaillées dans les deux parties suivantes (3.1.2 et 3.1.3). Enfin, sera évoquée (partie 3.1.4) la nature statistique du dépôt d'énergie par des ions dans un matériau.

3.1.1 Cinématique et dynamique de l'interaction à deux corps : définitions

Cinématique

La conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie au cours d'une collision entre une particule incidente de masse M_1 et d'énergie E_1 sur une particule cible immobile de masse M_2 permet de déduire une série de relations décrivant la cinématique de l'interaction. Les relations s'écrivent plus facilement dans le repère du centre de masse, où l'angle de deflexion (i.e. angle de rotation des quantités de mouvement) est noté θ . Dans le référentiel du laboratoire, la déviation de la particule incidente est donnée par :

$$\tan \phi = \frac{M_2 \sin \theta}{M_1 + M_2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

Elle est associée à un transfert de quantité de mouvement à la cible de :

$$T = T_{max} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (3.3)$$

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \quad (3.4)$$

T_{max} est l'énergie maximum transférable, et correspond à un choc frontal ($\theta = 0$, $\phi = 0$). Par exemple, le transfert maximum d'énergie cinétique d'un α de 2 MeV sur un électron libre (resp. 7Li , ${}^{209}Bi$) est de $T_{max} = 1$ keV (resp. 1,85 MeV, 147 keV). **Le transfert maximum d'énergie est faible si la différence de masse entre la particule incidente et la particule cible est importante ($M_1 \ll M_2$ ou $M_1 \gg M_2$), important seulement si les masses sont proches.** Ainsi le transfert d'énergie d'un ion incident vers un électron cible sera toujours faible, alors que l'importance du transfert vers les noyaux de la cible dépendra du couple ion/cible.

L'interaction entre les deux particules se manifeste en principe par un terme supplémentaire d'énergie potentielle dépendant de la distance entre les deux particules interagissantes. Mais ce terme devient négligeable lorsque les deux particules sont suffisamment loin l'une de l'autre, et on peut alors faire le bilan cinématique tel que présenté ci-dessus.

cible).

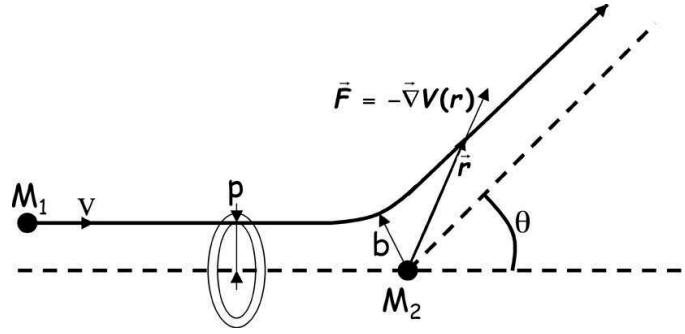


FIG. 3.1: Schéma de l'interaction par le potentiel central $V(r)$ entre la particule de masse M_1 et celle de masse M_2 . p est le paramètre d'impact, b la distance minimale d'approche et θ l'angle de déflexion.

Section efficace différentielle

Le calcul de cinématique ne dit absolument rien de la probabilité d'avoir un transfert d'énergie T , dans lequel interviennent les détails de l'interaction précédemment négligés. En particulier, cette probabilité dépend du régime de ralentissement.

Avant d'examiner les différents régimes d'interaction, introduisons les concepts de paramètre d'impact, de section efficace d'interaction et les relations qui les lient.

Le paramètre d'impact, ou distance de visée, est la distance p entre le centre diffuseur et la trajectoire initiale de la particule incidente (voir figure 3.1). Le potentiel $V(r)$ va déterminer une relation particulière $\theta(p)$, qui peut s'écrire dans le cas d'un potentiel central :

$$\theta(p) = \pi - 2p \int_{r=r_{min}}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{E} - \frac{p^2}{r^2}}} \quad (3.5)$$

On définit ensuite la *section efficace différentielle* $d\sigma(\theta)$ par le rapport entre le nombre de particule diffusées entre θ et $\theta + d\theta$ et le nombre de particules incidentes par unité de surface (fluence ϕ) :

$$d\sigma(\theta) = \frac{dN}{\phi} \quad (3.6)$$

La section efficace σ est homogène à une surface et s'exprime en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) soit environ une interaction par cm de matériau traversé, une densité atomique typique étant de $10^{23} - 10^{24} \text{ cm}^{-3}$).

Pour les potentiels considérés ici, la relation $\theta(p)$ donnée en 3.5 est monotone, i.e. les collisions à paramètre compris dans une couronne circulaire (figure 3.1) correspondent à des déflexions comprise entre deux cônes de demi-angle au sommet compris entre θ et $\theta + d\theta$, soit $dN = 2\pi p d\phi$ et donc :

$$d\sigma(\theta) = 2\pi p dp \quad (3.7)$$

ou par unité d'angle solide :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{p(\theta)}{\sin \theta} \left| \frac{dp}{d\theta} \right| \quad (3.8)$$

On peut finalement écrire la section efficace de perte d'énergie T pour la particule incidente en combinant la définition (3.7) de la section efficace $d\sigma(\theta)$, la relation (3.5) traduisant la dynamique de l'interaction $\theta(p)$ et la relation cinématique $T(\theta)$ (3.3).

On montre enfin que **le pouvoir d'arrêt de l'équation (3.1) est relié de manière générale à la section efficace par :**

$$\boxed{-\frac{dE}{dx} = N_C \int T d\sigma(T)} \quad (3.9)$$

avec N_C la densité volumique de centres diffuseurs.

Exemple d'un potentiel coulombien

Cet exemple va nous servir à introduire les différentes longueurs caractéristiques de l'interaction particule-matière [81] que sont la distance minimale d'approche de l'ion par rapport à sa cible, les longueurs d'écrantage des potentiels des noyaux de l'ion incident et de la cible, et enfin la longueur d'onde de de Broglie de l'ion incident.

L'énergie d'interaction de Coulomb entre une particule incidente de charge Z_1 et la cible de charge Z_2 , supposées ponctuelles, est donnée par :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (3.10)$$

La distance minimale d'approche b de la particule incidente de masse M_1 est réalisée lors d'une collision frontale, soit lorsque toute l'énergie cinétique initiale est transformée en énergie d'interaction coulombienne :

$$\boxed{\frac{M_1 V^2}{2} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{b}} \quad (3.11)$$

La relation (3.5) décrivant la dynamique de l'interaction s'exprime simplement en fonction de ce paramètre :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{b}{2p} \quad (3.12)$$

On obtient alors la formule de Rutherford donnant la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{b^2}{16} \frac{1}{\sin^4 \theta/2} \quad (3.13)$$

qui s'écrit aussi :

$$\boxed{d\sigma(T) = 2\pi \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 V^2} \frac{dT}{T^2}} \quad (3.14)$$

On constate que la section efficace de diffusion selon Rutherford diverge lorsqu'on considère des collisions à grands paramètres d'impact $p \gg b$, i.e. à faible déviation (équations (3.12) et (3.13)) et faible transfert d'énergie (équations (3.3) et (3.14)).

Ce paradoxe est levé en tenant compte des effets d'écrantage : **aux distances supérieures à une grandeur appelée longueur d'écrantage a , l'ion incident voit le potentiel atomique écranté par celui des électrons environnants. On pourra par exemple utiliser des potentiels écrantés du type Thomas-Fermi :**

$$\boxed{\Phi(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} \phi_{TF}(r/a)} \quad (3.15)$$

où $\phi_{TF}(r/a)$ est la fonction d'écran de Thomas-Fermi ($\phi_{TF}(r \ll a) \rightarrow 1$; $\phi_{TF}(r \gg a) \rightarrow 0$). Le rayon d'écran a varie comme $Z_1^{1/3}$ et est de l'ordre de la taille atomique. La formule de Rutherford (3.13) ou (3.14) ne s'applique que si la particule incidente s'approche suffisamment près du noyau ($b \leq p \ll a$) pour négliger les effets d'écrantage. Pour les paramètres d'impact plus grands que la longueur d'écran ($b \ll a \leq p$), la force de l'interaction est plus faible et la section efficace devient très inférieure à la valeur selon Rutherford.

On peut ainsi écrire le ralentissement par l'équation (3.9) à l'aide de la donnée de la section efficace donnée par (3.14) pour $0 < T_{min} < T < T_{max}$ et $d\sigma(T) = 0$ pour les autres valeurs de T . On évite la divergence de la section efficace en restreignant la validité de cette formule aux énergies supérieures à T_{min} :

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx} &= 2\pi N_C \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 V^2} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \frac{dT}{T} \\ &= 2\pi N_C \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 V^2} \ln \frac{T_{max}}{T_{min}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Enfin une troisième longueur caractéristique est la longueur d'onde de de Broglie de la particule incidente λ :

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{mv}} \quad (3.17)$$

Lorsque cette grandeur est comparable à a ou b , il faut faire une description quantique de l'interaction. Si la particule incidente est un électron, sa longueur d'onde est de trois ordres de grandeur plus importante que pour les ions : la description de son interaction est nécessairement quantique.

Les longueurs caractéristiques ont des variations différentes en fonction de la vitesse de la particule incidente : la distance minimale d'approche varie en $1/v^2$ suivant l'équation (3.11), la longueur d'onde de de Broglie varie en $1/v$, et la longueur d'écrantage est quasiment constante. Il est ainsi d'usage de discuter des différents régimes de ralentissement en fonction de la vitesse de la particule incidente. Le tableau 3.1 donne une estimation des distances caractéristiques pour les principaux ions utilisés dans ce travail.

	$v \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$\lambda \text{ (pm)}$	$b \text{ (pm)}$	$a_{ion} \text{ (pm)}$
<i>He</i> 1,2 MeV	$7,5 \times 10^6$	0,012	0,037	35
<i>Br</i> 12 MeV	$5,3 \times 10^6$	0,003	0,06	13
<i>Pb</i> 500 keV	$6,7 \times 10^5$	0,02	9,3	10
<i>S</i> 100 keV	$7,7 \times 10^5$	0,03	7	17

TAB. 3.1: Estimation des différentes longueurs caractéristiques introduites dans le texte pour les principaux couples ion-énergie utilisés dans ce travail. L'élément cible est du silicium. Le calcul de b est mené en considérant l'interaction coulombienne entre les deux noyaux totalement épluchés de leurs électrons.

Charge de la particule incidente

Il convient enfin, avant de donner le comportement de la section efficace dans les différents régimes de ralentissement, de discuter de l'état de la particule incidente au fur et à mesure

de sa pénétration dans la matière. Cet état ne dépend pas de la charge de l'ions incident, mais plutôt de sa vitesse et de son Z^2 . Nous avons jusqu'à maintenant considéré que l'ion était totalement épluché de ses électrons. Ceci n'est en fait valable que si la vitesse de la particule incidente est supérieure à la vitesse de ses électrons orbitaux. Celle-ci est évaluée dans le modèle de Thomas-Fermi par $v_B Z_1^{2/3}$ avec $v_B = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar$ la vitesse de Bohr des électrons (A.N. : $v_B = 2,2 \times 10^6 m.s^{-1}$). La vitesse de Bohr de l'électron correspond à une énergie de $25 keV/uma$.

Lorsque la vitesse de la particule incidente est inférieure à la vitesse de ses électrons orbitaux, la particule peut gagner des électrons du milieu et son état de charge effectif fluctue autour de la valeur moyenne Z_1^* donnée par [81] :

$$Z_1^* = Z_1^{1/3} \frac{V}{v_B} \quad (Z_1^* < Z_1/2) \quad (3.18)$$

$$= Z_1 \left(1 - \exp \left(-\frac{3V}{2v_B Z_1} \right) \right) \quad (Z_1^* \rightarrow Z_1) \quad (3.19)$$

Si la distance minimale d'approche entre la particule incidente et la cible est inférieure à la distance d'écrantage, l'effet de la capture d'électrons sur le potentiel d'interaction ne se fait pas sentir (interaction noyau incident - noyau, ou noyau incident - électron). Par contre, pour des distances minimales d'approche de l'ordre de la distance d'écrantage, les cortèges électroniques entrent en jeu dans la nature de l'interaction (interaction noyau écranté incident - noyau écranté ou noyau écranté incident - électron). Dans ce travail (tableau 3.1), les ions ne seront jamais totalement épluchés.

Coordonnées réduites

Il est commode, que ce soit pour le régime de ralentissement nucléaire ou électronique (figure 3.2), d'introduire l'énergie cinétique réduite de la particule incidente ϵ :

$$\epsilon = \frac{a}{b} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \quad (3.20)$$

et la longueur réduite ρ :

$$\rho = x \pi a^2 N_C \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3.21)$$

où N_C est la densité de centres diffuseurs de la cible (densité atomique pour le ralentissement nucléaire ou densité électronique pour le ralentissement électronique).

Le pouvoir d'arrêt s'écrit alors de manière tout à fait générale :

$$\frac{dE}{dx} = -a^2 N_C \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{d\epsilon}{d\rho} \quad (3.22)$$

3.1.2 Ralentissement nucléaire

À haute vitesse, la particule incidente est totalement épluchée de ses électrons et la distance d'approche avec les noyaux de la cible est très faible devant le rayon d'écran de la cible ($b/a \ll 1$, $\epsilon \gg 1$) : l'interaction entre la particule incidente et la cible est donc une interaction coulombienne entre les deux noyaux. Le ralentissement nucléaire est donné par la forme 3.16. Nous verrons dans la partie suivante que cela représente, dans ce régime de

²Un tel état de charge stationnaire est atteint après la pénétration de quelques monocouches de matériau.

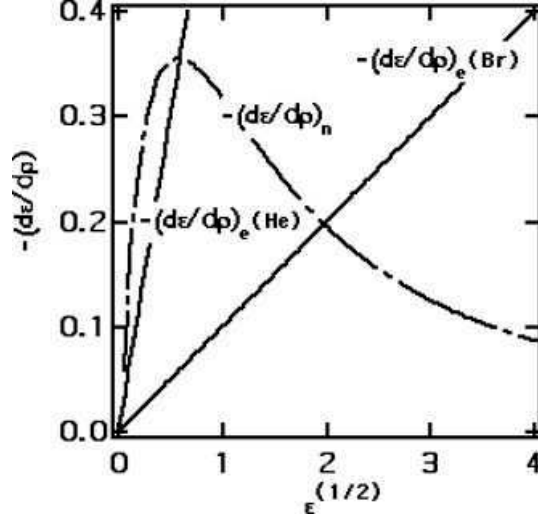


FIG. 3.2: Comparaison du ralentissement nucléaire et électronique dans la gamme des faibles vitesses en coordonnées réduites. Le ralentissement nucléaire est donné par la formule (3.23), le ralentissement électronique par la formule (3.27) pour un ion He ou Br pénétrant dans du silicium. On vérifie que le ralentissement électronique est toujours dominant dans le cas de la pénétration d'un ion léger dans un matériau lourd.

vitesse, une fraction très faible du ralentissement total.

Lorsque la vitesse de la particule diminue, le ralentissement d'origine nucléaire augmente et passe par un maximum pour $\epsilon \approx 0,5$. La particule incidente gagne un certain nombre d'électrons et conjointement la distance minimale d'approche augmente pour devenir de l'ordre de la longueur d'écrantage des atomes de la cible. Ainsi, il faut traiter l'interaction de deux noyaux écrantés. Pour cela on peut utiliser le potentiel de Thomas-Fermi [80]. Une forme analytique a aussi été dérivée [82] (figure 3.2) :

$$\left. \frac{d\epsilon}{dp} \right|_{nucl} = \frac{\ln(1 + 1,14\epsilon)}{2(\epsilon + 0,013\epsilon^{0,21} + 0,19\epsilon^{0,5})} \quad (3.23)$$

Le tableau 3.1 donne un ordre de grandeur de ces différentes longueurs caractéristiques pour différents ions/énergies utilisés dans ce travail, la cible étant ici du silicium. L'hélium et le brome sont dans le cas $\epsilon \gg 1$ et donc le ralentissement électronique dominera (voir partie suivante) alors que pour le plomb et le soufre on est dans un régime où les deux ralentissements (nucléaire et électronique) coexistent ($\epsilon \approx 1$).

3.1.3 Ralentissement électronique

C'est le mode de ralentissement dominant pour les ions incidents à haute vitesse $\epsilon \gg 1$. Un calcul *classique* basé sur le potentiel coulombien donne le bon ordre de grandeur. Soit $q_1 = Z_1^*e$ la charge effective de l'ion incident :

- l'interaction avec les électrons de la cible (densité volumique $N_a Z_2$ avec N_a la densité

atomique) apportera une contribution :

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{elec} = 2\pi N_a \frac{q_1^2 e^2}{m_e V^2} \ln \frac{2m_e V^2}{I} \quad (3.24)$$

avec I l'énergie moyenne de première ionisation, qui peut être estimée selon Bloch par $I \approx 11Z_2$ (eV).

- si l'interaction avec un atome de la cible est une interaction ion-noyau non écrantée alors on a :

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{nucl} = 2\pi N_a \frac{q_1^2 Z_2^2}{M_2 V^2} \ln \frac{T_{max}}{T_{min}} \quad (3.25)$$

Ainsi le rapport des pertes d'énergie est de :

$$\frac{dE/dx_{nucl}}{dE/dx_{elec}} \approx \frac{Z_2 m_e}{M_2} = \frac{m_e}{m_p} \approx 1/4000 \ll 1 \quad (3.26)$$

Ce calcul donne une bonne idée de l'importance relative des ralentissements, mais les approximations du calcul du ralentissement électronique sont trop grossières pour une évaluation quantitative. En effet, nous avons fait un calcul classique alors que la distance minimale d'approche est petite devant la longueur d'onde de de Broglie de la particule. Le calcul précédent n'est strictement valable que pour $V \ll 2Z_1 v_B$, soit en pratique pour des énergies trop faibles pour que l'interaction soit décrite par un potentiel Coulombien (voir plus loin le régime des moyennes et faibles vitesses).

On décrit donc le ralentissement électronique d'ions de manière quantique, en distinguant différents régimes de vitesse. En mettant de côté le régime relativiste qui concerne des énergies supérieures au GeV , on se trouve d'abord dans un régime où l'ion incident est totalement épluché et interagit de manière Coulombienne avec les électrons de la cible (*régime de Bethe*) et le ralentissement électronique est donné par la formule (3.24) à un facteur 2 près.

Pour des *vitesses intermédiaires* ($V \approx v_B Z_1^{2/3}, v_B Z_2^{2/3}$), les électrons de la cible interagissent avec un ion de charge effective inférieure à $Z_1 e$, et l'interaction est donc moins probable : le ralentissement augmente moins vite que selon le régime de Bethe puis passe par un maximum.

Enfin pour *des vitesses de l'ion encore plus faibles* ($E < 100 keV/uma$), on a affaire à une interaction complexe ion fortement écranté - atome, durant laquelle les cortèges électroniques ont le temps de se réarranger : les états électroniques sont des orbitales moléculaires dont les caractéristiques varient avec la distance internucléaire. Ce stade a été décrit de manières différentes par Firsov [83, 84] d'une part et Linhard, Scharff et Schiott (abrév. LSS) [85]. Cette dernière théorie est particulièrement intéressante car elle permet de ramener tous les couples (ion incident/cible) à une même courbe en coordonnées normalisées³. Avec les notations (3.20) et (3.21), ils trouvent :

$$\left. \frac{d\epsilon}{d\rho} \right|_{elec} = k\epsilon^{1/2} \quad (3.27)$$

avec :

$$k = 0,08 \frac{(Z_1 Z_2)^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \frac{(A_1 + A_2)^{3/2}}{A_2^{1/2} A_1^{3/2}} \quad (3.28)$$

³Aux dépens de la précision, des calculs plus précis nécessitant l'utilisation de modélisation plus lourde que l'approximation de Thomas-Fermi du potentiel écranté de noyau.

où A_1 et A_2 sont les masses atomiques de l'ion incident et des atomes de la cible, respectivement. Dans ce régime, la perte d'énergie est proportionnelle à la vitesse de la particule incidente. A l'aide de cette formule, on trouve $k_{He \rightarrow Si} = 0,6$ et $k_{Br \rightarrow Si} = 0,1$ (figure 3.2).

Dans le logiciel de simulation SRIM (Stopping and Range of Ion in Matter [86]), les ralentissements électroniques et nucléaires sont tabulés pour chaque couple (Z_1, Z_2) , les paramètres d'écrantage étant ajustés de manière à reproduire les données expérimentales. Pour les matrices composées, on utilise la loi de Bragg, qui stipule que le ralentissement du matériau est la somme des ralentissements pondérée des fractions atomiques (cela revient à négliger les éventuels effets chimiques, importants seulement à très basses énergies). Grâce à la simulation TRIM, nous avons pu ajuster l'énergie et la fluence de l'implantation de manière à réaliser un profil de concentration à la profondeur voulue.

3.1.4 Statistique de dépôt d'énergie

Les ralentissements électroniques et nucléaires donnés en partie 3.1.2 et 3.1.3 sont en fait des valeurs moyennes. Le dépôt d'énergie dans la matière est un phénomène aléatoire et discontinu, dont quelques propriétés statistiques sont rappelées ci-dessous.

Soit une épaisseur x de matériau. En passant à travers, un ion perd une certaine quantité d'énergie $\Delta E(x)$ par $N(x)$ interactions successives, auxquelles on peut associer une perte d'énergie $T_{i \in [1, N(x)]}$. $N(x)$ et les T_i sont des variables aléatoires, et la perte d'énergie est donnée par :

$$\Delta E(x) = \sum_{i=1}^{N(x)} T_i \quad (3.29)$$

La distribution de probabilité de T_i est donnée par $f_T(T) = \frac{1}{\sigma_t} \frac{d\sigma_T}{dT}$ par définition de la section efficace, avec $\sigma_t = \int_T d\sigma_T$ la section efficace totale. La probabilité d'avoir n interactions est notée P_n . Ainsi la perte d'énergie moyenne est $\overline{T} = \frac{1}{\sigma_t} \int T d\sigma_T$ et le nombre moyen d'interaction dans l'épaisseur x $\overline{N(x)} = \sum_n n P_n$.

On peut alors montrer que la moyenne de la perte d'énergie est :

$$\boxed{\overline{\Delta E(x)} = \overline{N(x)} \overline{T}} \quad (3.30)$$

Dans un matériau désordonné de densité volumique N_C de centres diffuseurs, on a $\overline{N(x)} = N_C x \sigma_t$ soit $\overline{\Delta E(x)} = N_C x \int T d\sigma_T$, ce qui n'est autre que le résultat (3.9) reliant la perte d'énergie à la section efficace différentielle. La distance moyenne projetée parcourue par l'ion est reliée à la perte d'énergie moyenne par :

$$R_p = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} \quad (3.31)$$

Cependant, tous les ions ne s'implantent pas à R_p du fait des fluctuations de la perte d'énergie $\Delta E(x)$ autour de sa valeur moyenne $\overline{\Delta E(x)}$. La forme du profil d'implantation est reliée aux moments d'ordre supérieur de $\Delta E(x)$, en particulier à sa variance $\Omega^2(x)$. On trouve à partir des lois de probabilité des T_i et de n ⁴ :

$$\Omega^2(x) = \overline{N(x)} Var(T) + \overline{T}^2 Var(N(x)) \quad (3.32)$$

⁴Résultat valable dans le cas de collisions binaires, pour lesquelles les pertes d'énergies sont faibles par rapport à l'énergie de la particule.

Jusqu'ici, aucune hypothèse n'était nécessaire sur la distribution de probabilité du nombre d'interactions P_n . Or dans un volume donné de matériau dilué, le nombre de centres diffuseurs suit une loi de Poisson, d'où on déduit que le nombre d'interaction $N(x)$ suit aussi une telle loi, de paramètre $\overline{N(x)}$:

$$P_n = \frac{\overline{N(x)}^n}{n!} \exp -\overline{N(x)} \quad (3.33)$$

Une des propriétés de cette loi de probabilité est que $Var(N(x)) = \overline{N(x)}$, si bien que l'on trouve le résultat classique :

$$\Omega^2(x) = \overline{N(x)} \overline{T^2} = N_C x \int T^2 d\sigma_T \quad (3.34)$$

3.2 Densité d'énergie déposée (DED)

Nous montrerons dans la suite de ce travail que la croissance d'agrégats d'argent dans les verres peut être contrôlée par une irradiation par des ions ou de photons (UV, X, γ). La quantité précipitée après irradiation γ est néanmoins plus faible qu'après une irradiation d'ions, observation dont nous montrerons qu'elle est reliée à la différence de densité d'énergie déposée (partie 3.2.2). Nous précisons d'abord succinctement le mécanisme d'interaction d'un photon γ avec la matière (partie 3.2.1).

3.2.1 Irradiation γ

Un photon incident peut être soit diffusé, soit absorbé par la matière. Lors de la diffusion, le photon incident est réémis par le centre diffuseur avec une énergie inférieure ou égale à son énergie initiale :

- on parle de diffusion Rayleigh (élastique) s'il n'y pas de perte d'énergie.
- si par contre le photon réémis a perdu une partie de son énergie lors de l'excitation d'un électron du milieu, on parle de diffusion Compton (inélastique).

Le photon incident peut aussi être totalement absorbé par les électrons du milieu qui sont alors excités vers des orbitales d'énergies supérieures (énergie de photons inférieure à quelques dizaines d'électronvolt) ou bien éjecté de l'atome (effet photoélectrique). Enfin, pour des énergies supérieures à 1,02 MeV, il peut y avoir création de paires.

Les sections efficaces de ces différents processus d'interaction dépendent de l'énergie du photon et de la composition de la cible. En résumé :

- à faibles énergies ($E < 500 \text{ keV}$), c'est l'effet photoélectrique qui domine.
- dans la gamme intermédiaire d'énergie ($E \approx 1 \text{ MeV}$), ce sont les diffusions Compton qui sont prépondérantes
- la production de paires domine pour les hautes énergies ($E > 5 \text{ MeV}$).

L'absorption totale des photons γ s'écrit donc communément comme la somme de l'absorption due à chacun de ces trois processus : $I = I_0 \exp -(\mu x)$, avec $\mu = \mu_{PE} + \mu_{Comp} + \mu_{paire}$.

Dans ce travail, nous avons utilisé des photons γ produits par une source radioactive de ^{60}Co . Lors de sa désintégration, il émet deux γ d'énergie 1,17 MeV et 1,33 MeV. Ces photons interagissent majoritairement par diffusion Compton avec les échantillons de verres silicates.

Dans cette interaction, un photon (d'énergie $h\nu$) entre en collision avec un électron du milieu qui est émis avec un certain angle par rapport à la trajectoire initiale du photon. Ce dernier perd une partie de son énergie et est dévié (énergie $h\nu'$). Les sections efficaces d'absorption σ_a et de diffusion σ_{diff} ont été données par Klein-Nishina [87] ($\sigma_{tot} = \sigma_a + \sigma_{diff}$). Si on appelle $\alpha = \frac{h\nu}{m_0c^2}$ le rapport entre l'énergie du photon incident et l'énergie de masse de l'électron, alors l'énergie maximum transférée par le photon à l'électron s'écrit (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement au cours du choc, de manière analogue à 3.1.1) :

$$T_{max} = m_0c^2 \frac{2\alpha^2}{1+2\alpha} \quad (3.35)$$

L'énergie moyenne transférée à l'électron Compton est donnée par

$$\langle T \rangle = \frac{\sigma_a}{\sigma_{tot}} \alpha m_0c^2 \quad (3.36)$$

L'énergie moyenne conservée par le photon diffusé est quant à elle donnée par :

$$\langle h\nu' \rangle = \frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{tot}} \alpha m_0c^2 \quad (3.37)$$

soit pour les γ du ^{60}Co , $T_{max} = 0,8 \text{ MeV}$, $\langle T \rangle \approx 0,6 \text{ MeV}$ et $\langle h\nu' \rangle \approx 0,6 \text{ MeV}$. L'électron Compton est progressivement arrêté dans le matériau par les interactions électron-électron (son libre parcours moyen pour des énergies de quelques centaines de keV est de l'ordre de 1 mm). Le photon Compton secondaire peut ensuite à nouveau interagir avec la matrice pour exciter de nouveaux électrons par diffusion Compton, mais aussi un peu plus par effet photoélectrique car son énergie est en moyenne deux fois moindre que l'énergie initiale.

Si on prend l'exemple de l'interaction des γ du ^{60}Co avec un verre silicate, on peut estimer la section efficace d'interaction à $5,5 - 6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, soit un coefficient d'absorption de $6,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ en tenant compte de la densité du verre ($2,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Nos échantillons faisant classiquement 1 mm d'épaisseur, 0,65 % des γ incidents interagissent avec l'échantillon. La proportion de γ diffusés ayant à leur tour une interaction Compton avec la matrice sera du même ordre de grandeur, et nous négligerons donc leur part dans le dépôt d'énergie total (en d'autres termes, on néglige la contribution d'une double interaction Compton par photon incident).

Dans le cas d'irradiations γ , l'électron Compton issu de l'interaction primaire du photon perd progressivement son énergie dans le matériau par interactions électron-électron⁵. L'énergie est déposée dans le milieu le long du parcours des électrons Compton.

3.2.2 Comparaison des DED

Le régime d'excitation du matériau lors du ralentissement d'un ion en régime électronique est très différent de celui obtenu après irradiation γ .

⁵Ce sont les plus efficaces du fait de l'identité des masses.

Irradiation γ

L'interaction électron-électron est le processus majoritaire de dépôt d'énergie. L'identité des masses conduit par interaction Coulombienne à un transfert d'énergie maximum T_{max} égal à l'énergie de la particule incidente. Ainsi, pour un électron Compton de $E = 600 \text{ keV}$, la section efficace de Rutherford (3.14) donne une énergie moyenne de $\bar{T} \approx 900 \text{ eV}$ pour les électrons secondaires⁶. Ceci est très proche de l'énergie moyenne transférée aux électrons de la cible par le passage d'un ion (voir ci-dessus). Lors de chaque perte d'énergie, quelques paires électrons-trous stables sont créées dans le matériau. Le calcul du ralentissement par la formule (3.9) conduit par ailleurs à $S \approx N_e \frac{\pi e^4}{ET_{min}} \bar{T}$, soit $0,08 \text{ eV.nm}^{-1}$ avec $N_e = 6,5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Ce ralentissement correspond à une interaction tous les $10 \text{ }\mu\text{m}$ le long de la trajectoire en moyenne, soit une concentration très faible de paire électron-trou, au contraire des ions en régime de ralentissement électronique.

Irradiation ionique

Dans le régime de ralentissement électronique, la faible masse de l'électron par rapport à celle de l'ion incident ($M_1 \gg m_e$) détermine fortement la topologie du dépôt d'énergie :

- La relation (3.2) s'approxime : $\tan \phi \approx \frac{m_e \sin \theta}{M_1} \ll 1$. L'ion incident est très faiblement dévié lorsqu'il interagit avec un électron. Par contre ce dernier est éjecté dans le plan perpendiculaire à la trajectoire de l'ion.
- Le transfert d'énergie aux électrons de la cible est au maximum de $T_{max} \approx 2m_e V^2$ (d'après l'équation (3.4)), ce qui est très faible par rapport à l'énergie cinétique de l'ion ($M_1 V^2/2$). Le parcours des électrons d'énergie T_{max} constitue donc la limite supérieure de l'extension du dépôt d'énergie.

On peut estimer l'ordre de grandeur de $T_{max} \approx \frac{4m_e}{M_1} E$ dans le cas des ions utilisés dans ce travail. **Pour un ion Br de $E = 12 \text{ MeV}$, $T_{max} \approx 300 \text{ eV}$ (soit un parcours de $2 - 3 \text{ nm}$ dans SiO_2), et pour un ion He de $1,6 \text{ MeV}$, $T_{max} \approx 800 \text{ eV}$ (soit un parcours de 20 nm dans SiO_2).** Pour fixer les idées, l'énergie d'ionisation moyenne dans SiO_2 est d'environ $T_{min} \approx 100 \text{ eV}$ (calculée par la formule de Bohr), et on peut estimer l'énergie moyenne de l'électron avec la section efficace de Rutherford donnée en (3.14) :

$$\bar{T} = \frac{T_{min} T_{max}}{T_{max} - T_{min}} \ln \frac{T_{max}}{T_{min}} \quad (3.38)$$

Soit numériquement pour les cas qui nous intéressent : $\bar{T}(Br) \approx 150 \text{ eV}$ et $\bar{T}(He) \approx 200 \text{ eV}$. Du fait de la décroissance en $1/T^2$ de la section efficace, les énergies moyennes transférées aux électrons dans le cas du Br 12 MeV ou du He $1,6 \text{ MeV}$ pénétrant dans le même matériau sont très proches, et l'énergie est majoritairement déposée dans un cylindre de 1 nm de rayon autour de la trajectoire de l'ion. Des simulations MonteCarlo ont quantifié cette extension [88]. Ce calcul donne la densité électronique déposée par la cascade d'excitations secondaires en fonction de la distance à la trajectoire de l'ion. Un nombre important d'électrons provenant des nombreuses excitations de faible énergie se retrouve dans une région très proche de la trajectoire de l'ion. Au-delà d'un rayon caractéristique, la densité d'électrons créés diminue fortement, à cause de la diminution très importante de la section efficace de création d'électrons primaires énergétiques (figure 3.3).

⁶En prenant des énergies supérieures à l'énergie d'ionisation évaluée selon la formule de Bohr à $T_{min} \approx 100 \text{ eV}$ dans SiO_2 .

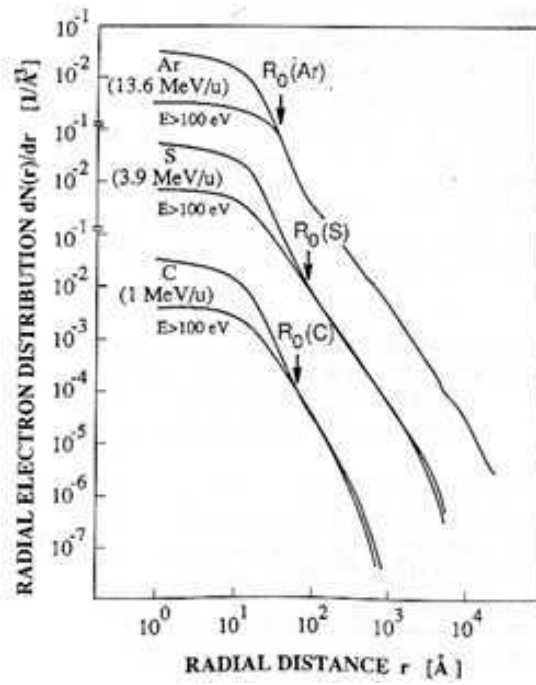


FIG. 3.3: *Distribution radiale d'électrons consécutives à une irradiation d'ion énergétiques par simulation Monte Carlo [88].*

La différence entre ces deux types d'irradiation réside dans la probabilité d'interaction beaucoup plus forte pour un ion Br de 12 MeV que pour un ion He de 1,6 MeV : à l'aide de la section efficace de Rutherford, on trouve $(\frac{d\sigma}{dT})_{Br} / (\frac{d\sigma}{dT})_{He} \approx 250$. Une autre manière de s'en rendre compte est de calculer la distance moyenne entre chaque interaction l estimée par $l \approx \frac{\bar{T}}{-dE/dx}$: dans SiO_2 on a $\frac{d\sigma}{dT}(Br\ 12\ MeV) \approx 4\ keV.nm^{-1}$ et $\frac{d\sigma}{dT}(He\ 1,6\ MeV) \approx 0,3\ keV.nm^{-1}$, soit $l(Br, 12\ MeV) \approx 0,4\ \text{\AA}$, et $l(He\ 1,6\ MeV) \approx 5\ \text{\AA}$. Sachant que dans ce type de verre la distance moyenne entre atomes est de l'ordre de 2,5 Å, cela fait environ 6 interactions élémentaires par atome dans le cas de Br, et 0,5 seulement dans le cas de He, le long de la trajectoire de l'ion incident. La très forte densité de dépôt dans le cas de Br rend possible la formation de traces (partie 3.3), ce qui n'est pas le cas pour He.

Pour résumer, les ions en régime de ralentissement électronique ont une trajectoire rectiligne et ionisent le matériau dans un cylindre de quelques nanomètres autour de cette trace. Le dépôt d'énergie électronique au sein de ce cylindre est très dense (création d'un véritable plasma). Au contraire, l'ionisation par interaction Compton d'un photon γ est beaucoup plus diluée (d'un facteur $10^4 - 10^5$), et se fait le long de la trajectoire plus aléatoire de l'électron Compton.

3.3 Relation entre DED et défauts

Dans le cas d'irradiations ioniques, les interactions primaires ont pour conséquence l'éjection d'électrons (ralentissement électronique) ou de noyaux (ralentissement nucléaire) qui vont à leur tour interagir avec le matériau environnant dans une gamme de temps de l'ordre de $10^{-14}s$ à $10^{-12}s$ et donner naissance à des défauts dits primaires. Ces défauts se réarrangent ensuite dans des temps de l'ordre de $10^{-10}s$ pour donner des défauts plus stables. La compréhension du lien entre la nature/densité d'énergie déposée et les défauts les plus stables est un domaine de recherche ouvert.

En effet, la description de l'évolution du matériau durant ces étapes intermédiaires est très complexe : les interactions sont multiples et donnent lieu à des effets non linéaires, et totalement hors d'équilibre. La nature chimique du matériau joue un rôle de plus en plus important à mesure que l'on se dirige vers l'état stationnaire. Par exemple, les isolants (verres et cristaux ioniques courants) se démarquent d'autres matériaux comme les métaux ou les semiconducteurs par le fait que des défauts chargés peuvent se former. Ceci jouera un grand rôle dans la manière dont les défauts primaires vont interagir et se combiner.

Ralentissement nucléaire

Les noyaux de reculs vont induire des cascades de collisions atomiques et donc de nombreux déplacements d'atomes hors de leur position d'équilibre dans le réseau (perte d'énergie par cassure de liaisons, excitations des vibrations du réseau, ionisations d'atomes...). Des simulations de dynamique moléculaire donnent une bonne idée de la dynamique des cascades [89].

Ce mode de ralentissement n'est important qu'en régime d'implantation. Dans ce travail, nous utilisons des ions énergétiques pour induire la précipitation d'agrégats d'argent dans les verres. Lors de telles irradiations, le ralentissement électronique des ions est prépondérant.

Nous détaillons donc ci-dessous l'effet de la DED en régime électronique sur les mécanismes de relaxation vers l'équilibre.

Ralentissement électronique

L'énergie communiquée aux électrons de la cible est progressivement dégradée lors de leur diffusion dans le matériau, à travers de nombreux processus : recombinaisons électrons-trous, désexcitation Auger, relaxation excitonique, excitation des vibrations du réseau... Lors d'une irradiation γ , la DED est faible, i.e. les paires $e^- - h^+$ créées interagissent faiblement entre elles. Ce n'est plus le cas pour des ions en régime de ralentissement électronique, où c'est un véritable plasma qui est induit le long de la trajectoire de l'ion. Pour rendre compte de tels effets non linéaires, des modèles dit "d'explosion Coulombienne" [90, 91] ou "de pointe thermique" [92] ont été proposés. Ces deux modèles tentent de décrire la manière dont l'énergie transférée par l'ion incident au bain d'électrons du matériau est transférée au réseau. Leurs hypothèses sont cependant simplificatrices au regard des processus d'évolution des excitations électroniques (compétition entre auto-piégeage et diffusion des excitons) [93, 94].

Expérimentalement, le ralentissement d'ion énergétiques suffisamment lourds - forte DED - dans un solide isolant s'accompagne de la formation d'une zone linéaire très fortement endommagée, appelée trace dans la littérature.

Phénomène de trace

Au dessus de valeurs de ralentissement de quelques $keV.nm^{-1}$, on observe par diffusion de rayons X la formation de deux types de défauts le long de la trajectoire de l'ion incident [95] :

- défauts ponctuels
- défauts étendus : ces défauts ont un volume de l'ordre de 10^3 \AA^3 . Ils se forment probablement en deux temps : les électrons excités en densité très élevées par le passage de l'ion forment des défauts primaires qui dans un deuxième temps se réarrangent si leur concentration est suffisamment importante. Le tableau 3.4 donne une idée des processus électroniques très divers dans les zones à fortes densités d'excitation [96]. Par exemple dans le α -quartz, on observe des défauts étendus à partir de $2 keV.nm^{-1}$ [92].

L'existence de ces défauts étendus est spécifique des grandes DED. La proportion respective des deux types de défauts dépend de la valeur de la DED. Lorsque le pouvoir d'arrêt électronique S_e augmente (figure 3.5), on constate (i) une augmentation du rayon des défauts étendus, (ii) un recouvrement progressif de ces zones conduisant à une trace continue pour des ralentissements supérieurs à environ $10 keV.nm^{-1}$ [97]. Cette trace est appelée trace latente, et peut être révélée par attaque chimique [98]. L'extension radiale de ces défauts est de quelques nanomètres (figure 3.5) et dépend de l'extension de la densité d'électrons créés par l'irradiation (figure 3.3).

Ainsi dans la silice, on peut s'attendre à la formation de quelques défauts étendus pour une irradiation par des Br $12 MeV$ jusqu'à $2 \mu m$ de profondeur. Par contre, ils seront absents dans le cas d'une irradiation par des ions He $1,6 MeV$. L'irradiation par ces deux type d'ions constituera un test du rôle des défauts étendus sur la germination/croissance d'agrégats métalliques dans les silicates. La DED va donc déterminer de manière importante la manière dont les charges créées lors du passage de l'ion vont progressivement se transformer en défauts plus stables. Comme il n'existe pas de modèle donnant l'évolution du matériau de l'étape

Electronic Relaxation Processes		
1	$A^+ + B + M \rightarrow AB^+ + M + \Delta E$	Ion-molecule reaction
2	$A^* + B + M \rightarrow (AB)^* + \Delta E + M$	Dimerization
3	$AB^+ + e \rightarrow (AB)^* + \Delta E$	Recombination
4	$(AB)^* \rightarrow A + B + \Delta E$	Repulsive Decay
5	$A^* + \text{lattice} \rightarrow A^* + \text{lattice} + \Delta E$	Lattice Relaxation
6	$AB(v) + M \rightarrow AB(v') + M + \Delta E$	Vibrational Relaxation
7	$A^+ + B^+ \rightarrow A^+ + B^+ + \Delta E$	Coulomb Repulsion
8	$A^{++} + B \rightarrow A^+ + B^+ + \Delta E$	Charge Exchange
9	$A^+ + e + e \rightarrow A^* + e \text{ (hot)}$	Dielectronic Recombination
10	$A^{**} + e \rightarrow A^* + e \text{ (hot)}$	Collisional Deexcitation
11	$A^* + A^* \rightarrow A^* + A^+ + e \text{ (hot)}$	Excited State Fusion
12	$A + A(v) \rightarrow A + A(v') + \Delta E$	Vibrational Quenching

FIG. 3.4

d'irradiation à son état quasi stationnaire à une température donnée, nous nous limiterons à une description de ce dernier issue de la littérature.

3.4 Implantation/Irradiation de verres d'oxydes

Dans cette partie, nous examinons plus en détail les conséquences structurales de l'irradiation de verres d'oxydes. Nous présentons d'abord les principaux défauts créés lors d'une irradiation par des photons, leur cinétique de formation et de recuit. Dans la perspective du contrôle de la croissance après irradiation, nous mettrons particulièrement l'accent sur la modification des conditions redox qu'induit le piégeage d'électrons et de trous sur les sites du réseau (partie 3.4.2). Du fait d'une DED beaucoup plus importante, l'irradiation ionique prépare le matériau dans un état différent de celui atteint par irradiation de photons (partie 3.4.3) : nature, proportion et stabilité des défauts, variation en fonction du parcours de l'ion, effet chimique de l'implant.

3.4.1 Principaux défauts dans les silicates

Verres non irradié

Dans les verres réels, on observe un certain nombre de déviations par rapport à la structure idéale CRN présentée en partie 2.1 [100].

Si on considère un verre de formateurs de réseau (SiO_2 est l'exemple le plus étudié), l'existence de ces déviations fait diminuer l'énergie libre (de même que dans les cristaux ioniques). On trouvera, avec les notations des cristaux ioniques, des lacunes (défauts de Shottky) ainsi que des paires lacunes-interstitiels (défauts de Frenkel). Par exemple une paire de Frenkel en oxygène sera constituée d'une lacune ($\equiv Si-Si \equiv$) et d'un interstitiel ($\equiv Si-O-O-Si \equiv$), et peut être mise en évidence en absorption optique ainsi qu'en luminescence. La formation de ce type de défauts requiert néanmoins la rupture de deux liaisons : ils seront donc moins fréquents que les défauts de valence où une seule liaison est brisée. Ces derniers peuvent être mis en évidence en RPE [101] (Exemple : rupture hétéropolaire d'une liaison $Si-O$ avec la formation d'un oxygène non pontant et d'un Si tri-coordonné qui relaxe dans le plan défini par ses trois atomes d'oxygène).

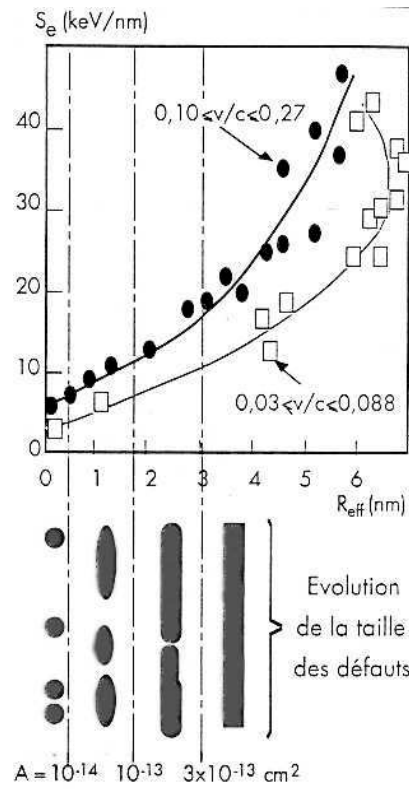


FIG. 3.5: Effet de trace dans le YIG en fonction du pouvoir d'arrêt électronique S_e pour des ions dans des gammes de vitesse différentes [99].

Ces défauts sont la plupart du temps minoritaires par rapport à ceux résultant de l'introduction de formateurs de réseau différents (par exemple de polarisabilité - *Ge* - ou de valence - *Al* - différentes dans SiO_2), de modificateurs de réseau (partie 2.1.3) ou encore de l'introduction d'impuretés (H_2O , Cl) pendant la synthèse. Dans ce travail, ce sont des alcalins et des alcalino-terreux qui sont ajoutés en quantité importante, avec pour conséquence la formation d'un nombre important d'atomes d'oxygène non-pontants.

Verres irradiés

Si on se restreint à la silice ultra pure, on rencontre trois types de défauts paramagnétiques :

E' : il est de la forme $\equiv Si^\bullet$. L'électron est situé dans une orbitale sp^3 pendante de l'atome de silicium, et par conséquent ce défaut est visible en RPE [100, 101, 102, 103] et identifiable en absorption optique.

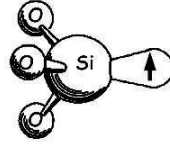


FIG. 3.6: Structure du défaut E' .

NBOHC : (Non-Bridging Oxygen Hole Center) comme son nom l'indique, il se forme par piégeage d'un trou sur un oxygène non pontant : $\equiv Si - O^\bullet$. Il est bien caractérisé en RPE [104, 105].

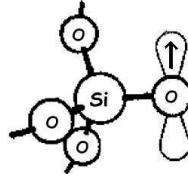


FIG. 3.7: Structure du défaut $NBOHC$.

POR : (PerOxide Radical) il est de la forme $\equiv Si - O - O^\bullet$, où l'électron célibataire est localisé sur les deux atomes d'oxygène. Il est donc visible en RPE [100].

Ces trois défauts d'irradiation sont suffisamment stables pour pouvoir être observés en RPE et en absorption optique (tableau 3.2 et 3.3).

3.4.2 Formation de défauts stables après irradiation par des photons

Les défauts d'irradiation ont été étudiés majoritairement après irradiation par des photons (UV, X, γ) par absorption optique et RPE (voir revue de Boizot [109]). Dans ce cas,

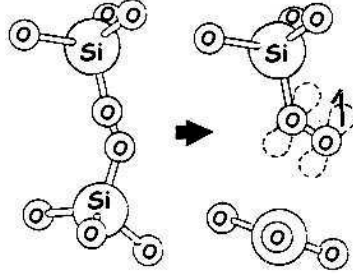


FIG. 3.8: Formation d'un radical peroxyde (POR) à partir d'un pont peroxyde.

Défaut	position (eV)	largeur (eV)
NBOHC 1	2	0,4
NBOHC 2	2,82	0,8
POR ?	5,3	0,8
E'	5,77-6,23	

TAB. 3.2: Caractéristiques des pics d'absorption optique de défauts obtenus par irradiation γ [106]. NBOHC1 et NBOHC2 correspondent à deux types différents de NBOHC [100].

Défaut	facteur g	Réf.
NBOHC1	2,001	[106]
	2,0041 - 2,01 - 2,0196	[107]
NBOHC2	1,995	[106]
	2,01 - 2,0125 - 2,0198	[107]
POR	1,992	[106]
	2,0014 - 2,0074 - 2,067	[108]
E'	1,999	
	2,0003 - 2,0006 - 2,0017	[108]

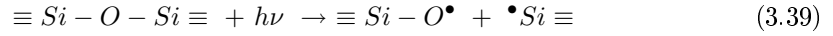
TAB. 3.3: Caractéristiques RPE des défauts

le régime d'excitation est purement électronique avec une faible densité d'ionisation (parties 3.2), ce qui a pour conséquence la formation de défauts ponctuels stables par piégeage d'électrons ou de trous (revues de Nishikawa *et al.* [110], Weeks [102], Imai *et al.* [111], Amosov *et al.* [112]). Imai *et al.* [111] ont introduit la distinction entre processus intrinsèques et extrinsèques de formation de défauts d'irradiation dans les verres.

Processus intrinsèques

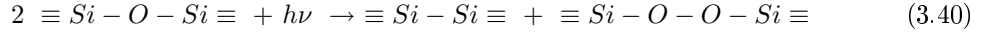
Ce sont les processus ayant lieu dans une silice pure exempte d'impuretés, c'est-à-dire la rupture homopolaire de la liaison $Si - O$, ou bien la capture d'électron ou de trou sur les défauts de Frenkel décrits plus haut.

La rupture homopolaire de la liaison $Si - O$ conduit à la formation d'un E' pour un NBOHC :

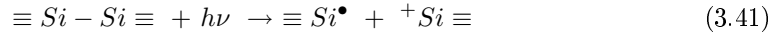


Cette réaction peut s'observer lorsque les processus de formation extrinsèques (voir ci-dessous) sont court-circuités par augmentation du nombre de liaisons contraintes [113, 114] ou dopage de verre au fluor [115].

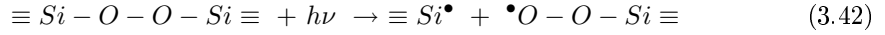
Un deuxième processus intrinsèque de formation de défauts passe par la formation sous irradiation d'une paire de Frenkel (en O) :



La lacune en O peut ensuite former un E' par piégeage d'un trou :



et l'oxygène interstitiel (pont peroxyde) peut former un E' et un POR par rupture homopolaire d'une liaison $Si - O$:



Processus extrinsèques

Le nombre de défauts produit par des processus extrinsèques est beaucoup plus important du fait de la grande diversité de leurs précurseurs :

- *impuretés anioniques de la forme $Si - X$ avec $X = OH, H, Cl \dots$* Sous irradiation, la liaison $Si - X$ se brise pour former un E' et des atomes gazeux (H, Cl) ou des radicaux hydroxyl OH^\bullet . Dans le cas de $Si - OH$ on peut aussi former des NBOHC par rupture de la liaison $O - H$.
- *molécules de gaz dissoutes dans le réseau ($H_2, O_2, H_2O, Cl_2, \dots$)*. Ces molécules prennent part à des réactions de radiolyse et conduisent à la formation de précurseurs de type $Si - X$ ou bien à la formation de défauts paramagnétiques (Exemple : $\equiv Si^\bullet + O_2 + h\nu \rightarrow \equiv Si - O - O^\bullet$). Cet exemple illustre la possibilité d'interconversion entre les différents types de défauts [116, 117, 118].
- *impuretés de formateurs de réseau de valence différente (P, Al, \dots) ou de polarisabilité différente (Ge), ou bien encore de modificateurs de réseau.*

Cas particulier des verres silicates

Peu d'articles existent dans la littérature sur l'effet de l'irradiation dans les verres silicates. On trouve un très grand nombre d'oxygène non-pontant dans ce type de verres, du

fait de la rupture de liaison $Si - O$ par les modificateurs de réseau. Ce défaut étranger à la structure de SiO_2 pure est un piège à trou très efficace et forme des NBOHC en grand nombre. Dans ce type de verres, ce sont les processus extrinsèques qui dominent la formation de défauts.

Cela s'observe en RPE (le spectre étant dominé par le signal de ces défauts) mais aussi en absorption optique (pics caractéristiques à 2 et 2,7 eV, correspondant à deux types différents de pièges).

Dans les silicates, la majorité des défauts paramagnétiques observés sont des trous piégés. Or le matériau reste globalement neutre : que deviennent les électrons correspondants [100] ? A notre connaissance, le seul article donnant une indication à ce sujet est celui de Griscom [119]. En irradiant un borate d'alcalin à 77 K, il remarque des pics larges en RPE qui disparaissent lorsque l'échantillon est réchauffé à température ambiante. Les caractéristiques de ces pics sont très fortement dépendantes de la nature de l'alcalin. En s'appuyant sur d'autres considérations, Griscom attribue ces pics à des électrons piégés sur des amas d'alcalins.

Concentration et stabilité des défauts

A composition donnée, la nature, la concentration et la stabilité des défauts rencontrés dans les verres dépendent de très nombreux facteurs :

- l'histoire thermique du verre initial,
- la présence d'impuretés,
- la température de l'irradiation,
- la température de la mesure (RPE, AO),
- l'histoire thermique post-irradiation.

La cinétique de création de défauts en fonction de l'irradiation prend en compte les phénomènes de création intrinsèque et extrinsèque, ainsi que la possible interconversion. Le modèle le plus simple est celui de Galeener [120]. Dans ce modèle, la quantité de défauts formés à partir des précurseurs sature rapidement en fonction de la fluence, alors que la composante de formation intrinsèque reste très loin de la saturation et augmente donc linéairement en fonction de la dose (figure 3.9). La saturation du nombre de défauts se décrit classiquement par un modèle de recouvrement de traces de dépôt d'énergie. Dans l'hypothèse où la formation des défauts est totale dans le volume de la trace de la particule ionisante, et si on note y la fraction volumique d'un défaut de type donné, alors la variation de la quantité de défauts dy en fonction de l'incrément de dose dD s'écrit :

$$dy = \rho(1 - y)dD \quad (3.43)$$

où ρ est un volume efficace de création. Après intégration :

$$y = 1 - e^{-\rho D} \quad (3.44)$$

L'évolution de la quantité de défauts est plus compliquée si on tient compte de la possibilité d'interconversion entre les différents types de défauts [121].

En étudiant la quantité de défauts en fonction de la dose dans le cas de verres silicates, nous vérifierons que leur processus de formation est essentiellement extrinsèque (partie 5.2.2). En particulier, le piégeage d'électron par Ag^+ rentre dans cette catégorie.

Un recuit après irradiation conduit à la *recombinaison des défauts* par diffusion. Là encore, l'évolution de la quantité de défauts dépend fortement de leur nature et de leur

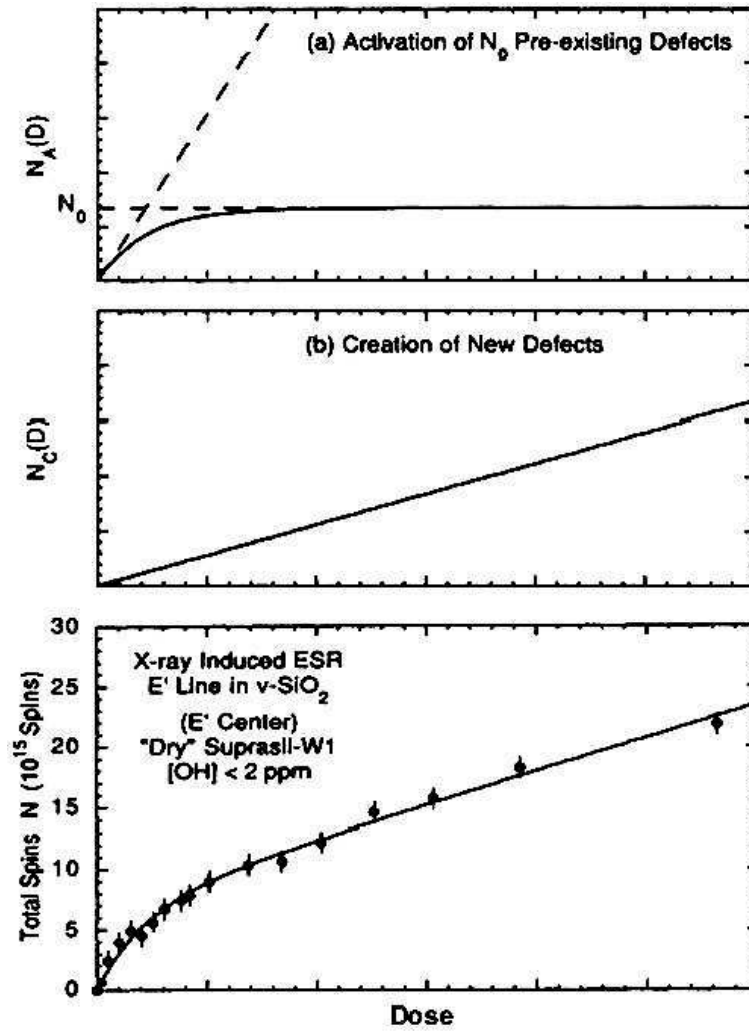


FIG. 3.9: Décomposition de la création de défauts en deux processus extrinsèque et intrinsèque et application à la création de centres E' dans la silice pure par irradiation X (d'après Galeener [120]).

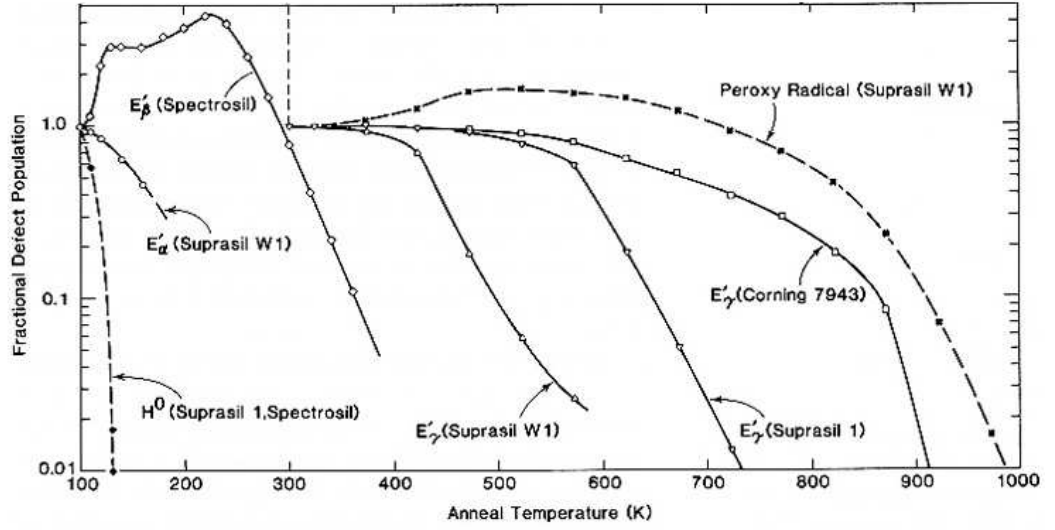


FIG. 3.10: Concentration de défauts de la silice en fonction de la température de recuit. Cette figure illustre l'influence des impuretés de la silice sur la stabilité des défauts (d'après Griscom [124]).

concentration après irradiation [122] (figure 3.10), ainsi que des conditions extérieures de recuit [123]. La majorité des défauts sont recuits en dessous de T_g .

3.4.3 Irradiations par des ions

Lors d'une irradiation ionique, l'énergie est déposée de manière très différente que lors d'une irradiation γ : (i) une partie de l'énergie est déposée par chocs avec les atomes de la cible, (ii) le reste de l'énergie est transmis aux électrons de la cible, comme lors d'irradiation γ , mais avec des densités beaucoup plus importantes. Cela favorise la formation de défauts de nature différente du cas des irradiations γ : on observe par exemple des défauts B_2 [125], correspondant au piégeage de *deux* électrons sur une lacune d'oxygène (visible en absorption optique à 5 eV mais pas en RPE). Ce dernier défaut est en équilibre avec la liaison $Si-Si$, qui elle absorbe à 7,6 eV [126] (comme le POR [127] mais ce dernier est visible en RPE, ce qui permet de les différencier). Les différences de mode de dépôt d'énergie induisent aussi des modifications des proportions de défauts observables. Par exemple les trous peuvent se piéger sur les atomes d'oxygène pour donner des POR et de NBOHC, mais on observera majoritairement les premiers lors d'irradiation par des ions [127, 128] (plus généralement lorsque la densité de dépôt d'énergie est forte [129]) et plutôt les seconds lors d'irradiations à faible densité de dépôts d'énergie (e.g. irradiation γ ci-dessus). La plus grande DED dans le cas des ions induit une plus grande densité de déplacements que lors d'irradiation par des γ .

Hosono *et al.* [129] ont très bien montré que la composante électronique du ralentissement est responsable de la formation de défauts de type Frenkel en oxygène, malgré l'absence de tout déplacement d'atomes de la matrice par chocs avec l'ion incident. L'irradiation de SiO_2 par un H 10 MeV conduit en effet à une perte d'énergie sous forme électronique à 99,99 %. C'est la très forte densité d'excitation électronique qui induit des déplacements et réar-

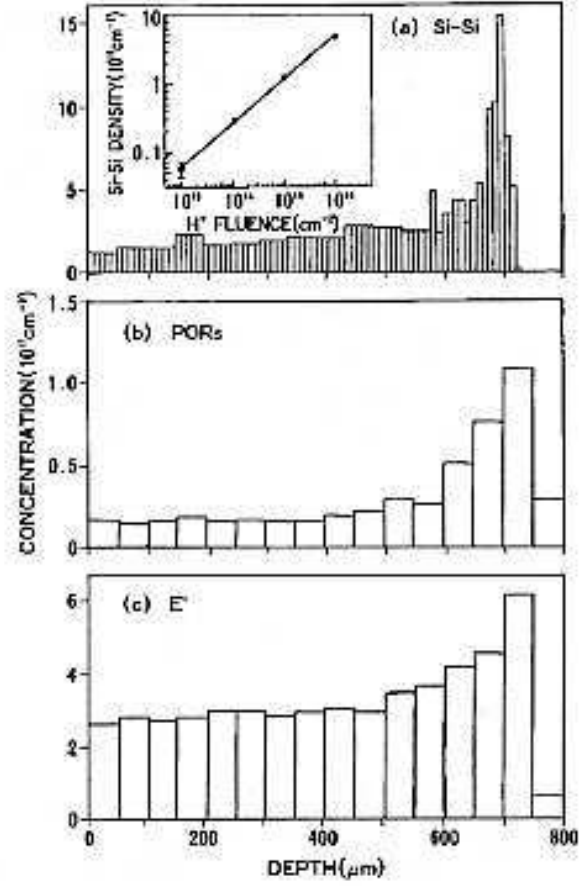


FIG. 3.11: Variation de la concentration de (a) liaisons Si – Si, (b) POR, (c) E' en fonction de la profondeur après irradiation par H 10 MeV dans SiO_2 . En encart la variation de la concentration totale de liaisons Si – Si en fonction de la fluence d'irradiation F : la variation en $F^{0,65}$ ne correspond pas à un régime de création trace par trace. D'après [129].

rangements des liaisons entre les constituants du verre [130, 93, 94]. Hosono *et al.* observent ainsi la création en quantité équivalente, et proportionnelle au ralentissement électronique (figure 3.11), de lacunes en oxygène ($Si - Si$ et E') et d'interstitiels (POR, O_2). Les auteurs mesurent la formation de 5 paires de Frenkel par H 10 MeV, soit une efficacité de création d'environ $5 \times 10^{-7} eV^{-1}$ (Devine [131] confirme cet ordre de grandeur en trouvant $5 \times 10^{-7} eV^{-1}$ pour des H de 70 keV).

Si à l'inverse, on réalise une irradiation avec un ion plus lourd que la matrice, le ralentissement est majoritairement nucléaire. Les déplacements atomiques que le passage de l'ion provoque sont aussi une source intrinsèque de création de défauts, et notamment de type Frenkel analogues à ceux que l'on trouve sous l'effet d'un ralentissement de nature électronique [132].

Les processus intrinsèques peuvent être mis en évidence lorsque les fluences d'implantation

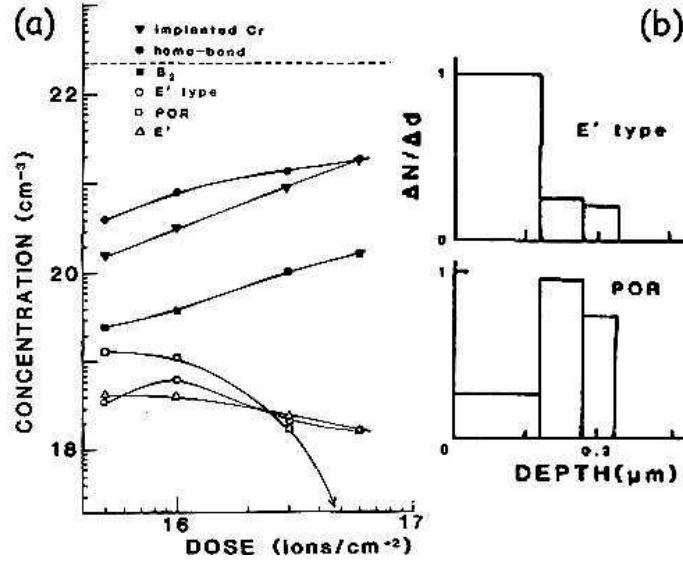


FIG. 3.12: Implantation d'ions Cr de 160 keV dans SiO_2 : (a) concentration des défauts en fonction de la fluence d'implantation (régime de haute fluence). (b) Concentration de défauts en fonction de la profondeur pour une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. D'après [132].

sont faibles ou lorsqu'on utilise un gaz rare. L'effet chimique de l'ion implanté sur la nature et la quantité de défauts créés est alors négligeable. Devine [133] a par exemple montré par implantation à basse fluence ($10^{11} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) de O, N, Ne, Ar, As, Sb, Bi à des énergies allant de 30 à 300 keV (50 % de l'énergie déposée sous forme nucléaire) que les centres E' sont créés dans le volume de la cascade de collision : le profil de ces défauts suit le profil de dommage nucléaire tel que donné par SRIM [134]. La concentration de défauts en fonction de la fluence ne suit pas strictement l'équation (3.44) car une partie des défauts sont "recuits" lors du recouvrement des cascades. L'efficacité de création de E' a été évaluée à $5 \times 10^{-4} \text{ eV}^{-1}$, soit 1000 fois plus que l'efficacité de création par ralentissement électronique. Pour des fluences plus importantes (supérieures à 10^{16} cm^{-2}), l'interaction chimique de l'ion implanté avec la matrice joue un rôle de plus en plus déterminant dans la nature des défauts formés : l'implantation d'un élément de transition comme le chrome [132] à des fluences de 10^{16} cm^{-2} pompe l'oxygène du réseau et conduit à la formation majoritaire de défauts déficitaires en oxygène (B_2 , $\text{Si} - \text{Si}$ - figure 3.12). De manière symptomatique, Derryberry [135] montre la formation préférentielle de POR par une implantation d'oxygène. Hosono [136, 137] a systématisé cette approche en montrant que la nature et la formation de défauts dans le régime d'implantation n'obéit pas à des considérations sur le mode de dépôt d'énergie (électronique ou nucléaire) mais plutôt sur la nature chimique de l'implant, en particulier leur électronégativité (paramètre thermodynamique dans le sens où il permet de comparer les stabilités de liaisons). Les implants électropositifs M pompent l'oxygène du réseau pour former des liaisons $M - \text{O}$ en laissant des défauts du type lacunes en oxygène en concentration comparable à celle de l'implant ; alors que les implants électronégatifs réagissent avec Si pour former des liaisons $\text{Si} - A$, avec pour conséquence la formation de défauts de type interstitiels en oxygène (POR ou O_2). Les défauts sont formés en quantité comparable à celle de l'implant.

TABLE I. Concentration ratios of major structural defects produced by implantation relative to implants.

Implants (Electronegativity)	Li (1.0)	N (3.0)	O (3.5)	F (4.0)	Si (1.8)	P (2.1)
$\frac{[\text{Si-Si}]^a}{[\text{Implant}]}$	0.65	~0.1	> 0.05	> 0.05	1.6	1.4
$\frac{n[\text{O}_2] + n/2[\text{POR}]^b}{[\text{Implant}]}$	$\sim 10^{-3}$	~0.1	0.49 (=0.46 +0.03) ^c	0.48	$\sim 10^{-3}$ (=0.38 +0.10)	10^{-3}

^aBrackets denote concentrations.

^bPOR and O₂ are assumed to be created from one and two oxygen atoms recoiled from substrates of α -SiO₂ (see text). Two F ions form two Si-F bonds, recoiling an oxygen atom. Thus, n is taken as 4 for F or 2 for O.

^cThe former and the latter values denote ratios of O₂ and POR to implants, respectively.

TABLE II. Electronic and nuclear energy depositions calculated with TRIM 85 code. Substrates: SiO₂ glasses (density 2.2g/cm³); acceleration energy: 160 keV.

Implants	Atomic number	Energy deposition [keV(%)]	
		Electronic	Nuclear
Li	3	142(89)	18(11)
N	7	116(73)	44(27)
O	8	108(68)	52(32)
F	9	97(61)	63(39)
Si ^a	14	63(40)	97(60)
P	15	74(46)	86(54)
Cu	29	28(18)	132(82)

^aThe contribution of nuclear energy deposition of Si→SiO₂ is discontinuously large on going from small to large atomic numbers of implants. This is due to the maximum efficiency of momentum transfer in collision between particles (Si and Si) with the same mass. The mass of oxygen is so small compared to silicon that the enhancement due to this effect does not lead to discontinuity of order on the atomic number scale.

FIG. 3.13: La nature et la concentration de défauts en régime d'implantation à haute fluence est corrélée à l'électronégativité (Tableau I) plutôt qu'à la nature du ralentissement (Tableau II). D'après [137].

Le recuit des défauts E' créés par implantation ionique a été étudié par Devine [134, 131]. La cinétique de recuit dépend faiblement de la fluence d'implantation ($10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), et se fait entre 100 et 300 °C, comme les E' créés par irradiation par des photons. Les mécanismes de recuit de ces défauts n'est cependant pas clarifié : on peut envisager la capture d'un trou (transformation en B_2), d'un oxygène (transformation en NBOHC), ou d'une molécule de O_2 (transformation en POR), ou bien encore la reformation d'une liaison $Si - O - Si$. La recombinaison des défauts est un processus complexe du fait de leur multiplicité de nature. On pourra, comme dans le cas d'irradiation de photons les considérer comme des réactions redox entre d'une part les forts oxydants que sont les trous piégés et les forts réducteurs que sont les électrons piégés. La vitesse de ces réactions redox dépendra de la probabilité de rencontre de ces éléments et donc de la température, *via* leur diffusion. Par ailleurs il est probable que le recuit des défauts fasse intervenir des réarrangements de la structure à moyenne portée du verre : Devine [131] a en effet montré que le recuit entre 150 et 300 °C des centres E' est réversible (diffusion/piégeage de l'oxygène, formation de POR) et qu'il faut recuire au dessus de 500 °C pour obtenir un recuit irréversible des centres E' (reformation du réseau CRN).

Dans ce travail, nous relierons les effets d'irradiation sur la croissance à des effets redox des défauts. Nous ne nous préoccuperons pas de ces éventuelles modifications de la structure à moyenne portée et raisonnerons uniquement en terme d'électrons et de trous piégés et des réactions entre ces deux populations. Dans ce cadre d'interprétation, les effets de la nature du ralentissement des ions se manifestent par des variations de la concentration des différents défauts (essentiellement les paires de Frenkel en oxygène dans SiO_2) en fonction de la profondeur.

Chapitre 4

Techniques expérimentales

4.1 Synthèse de verres

La synthèse des verres a été effectuée au Centre Européen de Recherche de Corning de Fontainebleau. Les matières premières utilisées sont du quartz issu des sables de la région de Fontainebleau, les alcalins et les alcalino-terreux sont ajoutés sous la forme de nitrate (afin d'avoir un verre à caractère oxydant dans le cas des verres à l'argent) et de carbonate.

4.1.1 Verres à l'argent

La composition de la matrice utilisée est la suivante (en % moléculaire) :

SiO_2	74
NaO	16
Ca_2O	10

L'introduction de l'argent a fait l'objet d'une mise au point car il est très peu soluble sous forme Ag^+ dans les verres silicates.

L'étude des effets d'irradiation sur la précipitation pose la question de la possible neutralisation des ions Ag^+ présents dans la matrice par le rayonnement ionisant. Il est donc essentiel de s'affranchir des effets de neutralisation associés à des additifs tels que Sn ou Sb , qui sont d'habitude ajoutés dans ce type de verres et dont le rôle est double : (i) oxyder l'argent dans la gamme de température de la fusion du verre ($T > 1000^\circ C$) et donc éviter que celui-ci ne précipite lorsque l'on coule le verre ; (ii) assister la réduction de l'argent lors d'un recuit de croissance ultérieur. En l'absence de tels additifs, une mise au point de la synthèse est nécessaire et a été menée en deux étapes : (i) dans un premier temps, nous avons déterminé la quantité maximum d'argent que l'on pouvait introduire dans le verre silicate ci-dessus, compte tenu des conditions de fusion (atmosphère du four, possibilité de balayage de O_2) ; (ii) nous avons ensuite déterminé la bonne procédure pour que le verre, et par voie de conséquence la concentration d'argent, soit le plus homogène possible.

Les premiers essais ont consisté en l'introduction d'argent sous forme de nitrate en poudre : les verres contenant des quantités d'argent proche de sa limite de solubilité laissaient voir après fusion des taches jaunes dans la masse, indiquant une précipitation d'argent et donc une concentration très hétérogène. Les essais suivants ont donc consisté à dissoudre le nitrate d'argent dans environ 100 mL d'eau désionisée (pour 1 kg de verre) puis d'humidifier la composition avant son enfournement. Cette procédure a permis d'éviter la présence de

taches jaunes dans la masse du verre, une partie de l'argent se retrouve néanmoins au fond du creuset. Un dosage par ICP masse sur des prélèvements à des endroits différents du bloc de verre issus de la fusion a montré des variations de concentration d'argent de l'ordre de 10 %. Par ailleurs, le verre exhibait des indices caractéristiques d'inhomogénéités telles que des cordes (variations d'indice du verre liées à des inhomogénéités de concentration). Afin de régler ce problème, les verres issus de cette première fusion ont été broyés et refondus. Dans ces conditions, la concentration maximale d'argent introduite dans le verre par cette procédure a été de 150 *ppm* atomique (*appm*) d'argent.

4.1.2 Verres au *Pb*

Dans ce travail, nous avons développé une nouvelle méthode de croissance de nanocristaux de *PbS* dans les verres (chapitre 8). Cette méthode consiste à implanter du soufre dans des verres au *Pb* avant de recuire pour développer la croissance. De nombreuses compositions de verres sont susceptibles d'intégrer du *Pb*. Les différentes compositions choisies dans ce travail sont présentées au chapitre 8. Ces verres ont des températures de transition vitreuse dans la gamme [500 – 570] °C. Plus ils contiennent de plomb, plus ils sont liquides à une température de fusion donnée, ce qui a facilité l'obtention de verres de bonne qualité. Après mélange des matières premières, ces verres ont été fondus en creuset de silice pure vers 1500 °C pendant 3 h, sous air, puis coulés en moule de graphite sur marbre d'acier, avant d'être enfournés pour recuit vers T_g pour relaxer les contraintes mécaniques accumulées lors de la coulée.

La concentration résultante de *Pb* dans ces verres n'a pas été mesurée après fusion. Nous avons dans la suite utilisé la concentration nominale de la composition enfournée.

4.1.3 Préparation des échantillons

Les pavés de verres issus de la fusion sont découpés en échantillons de 5 mm × 10 mm × 2 mm (pour l'absorption optique) ou 2 mm × 10 mm × 2 mm (pour la RPE). Le polissage des faces de l'échantillon est réalisé avec de l'oxyde de cérium CeO_2 pour atteindre un poli optique. Leur montage pour implantation est décrit à la section 4.2. Les recuits nécessaires pour promouvoir la croissance des agrégats ont été réalisés à l'aide d'un four tubulaire en quartz sous un flux d'azote sec provenant d'une bouteille d'azote liquide (voir remarques p. 33 sur le choix de l'atmosphère de recuit). Ce four permet d'effectuer des recuits dans la gamme [200 – 1200] °C. Les échantillons sont disposés dans une nacelle d'alumine, la face implantée tournée vers le haut. Les recuits à des températures inférieures ont été réalisés à l'aide d'une plaque chauffante, sous air. Dans les deux cas, la température est contrôlée par thermocouple en contact avec la nacelle. Lors de l'introduction de la nacelle contenant les échantillons dans le four, sa température monte en quelques secondes à 90 % de la consigne T , en deux à trois minutes à $T - 10$. Le chronomètre est déclenché à partir de ce moment-là. Les processus les plus importants dans ce travail étant thermiquement activés (diffusion, relaxation de défauts d'irradiation), nous négligerons les phénomènes ayant lieu dans les 2-3 premières minutes après l'introduction de la nacelle. La température du four est régulée à 1 – 2 °C ce qui est négligeable devant la consigne 500 – 1000 °C. Il faut par contre faire attention à d'éventuelles dérives dues à l'inertie thermique du four.

4.2 Implantation-Irradiation

Les implantations et irradiations d'ions ont été réalisées au CSNSM-Orsay sur les accélérateurs IRMA et ARAMIS (voir annexe C).

4.2.1 Intérêt pour cette étude

IRMA étant un implanteur à moyenne énergie, il a été utilisé dans ce travail pour réaliser des implantations d'éléments à quelques centaines de nanomètres de profondeur à partir de la surface : (i) *Ag* dans la silice pure et les silicates pour l'étude ultérieure de la croissance d'agrégats d'argent (la figure 5.1 montre un exemple de profil d'implantation d'ions argent dans un verre silicate) ; (ii) implantation séquentielle de *Pb+S*, *Pb+Se*, *Pb+Te* et *Cd+Se* dans la silice pure pour l'étude de la croissance à partir d'un profil implanté (de nombreux exemples de profils de concentration obtenu par implantation sont donnés au chapitre 6) ; (iii) implantation de *S* dans les verres au plomb pour croissance ultérieure. Le ralentissement de ces ions est essentiellement nucléaire. Le lecteur trouvera des exemples de profils d'implantation mesuré par profilométrie SIMS dans les articles du chapitre 6.

Lorsqu'il s'agit d'implantation séquentielle, l'ordre d'implantation est un paramètre supplémentaire de la croissance : la notation $A + B$ indique que l'élément *A* est implanté avant l'élément *B*. Dans nos expériences concernant la croissance d'agrégats de chalcogénures de *Pb*, les différences observées lorsqu'on inverse l'ordre d'implantation n'ont montré que des effets faibles, qui peuvent être attribués à des modifications de la profondeur d'implantation suivant qu'un élément donné est implanté en premier ou en deuxième (nous avons observé un tel phénomène lors de l'implantation séquentielle de *Pb* et de *S* dans la silice pure.)

Du fait de la plus grande gamme de tension d'accélération, ARAMIS a été utilisé de plusieurs manières différentes : (i) implantation d'ions *Br* et *He* pour l'étude des effets d'irradiation en régime de ralentissement électronique sur la croissance d'agrégats ; (ii) multi-implantation de *S* dans les verres au *Pb* (plusieurs énergies sont utilisées de manière à réaliser un profil constant de concentration sur $2\ \mu\text{m}$ de profondeur) ; (iii) caractérisation RBS de la silice implantée *Pb* (voir partie 4.4).

Les profils (profondeur d'implantation, largeur du pic) de concentrations peuvent être simulés par TRIM (simulation Monte Carlo de la pénétration d'ions dans la matière [86]). On trouvera aussi dans ce logiciel des tables de ralentissement électronique et nucléaire évaluée pour chaque couple ion-cible. La figure 4.1 donne un exemple d'une telle simulation dans le cas de l'implantation du verre silicate à l'argent utilisé dans ce travail par des ions *Br* 12 MeV et *He* 1,6 MeV.

4.2.2 Problème de l'écoulement des charges sous faisceau

Dans ce travail, nous implantons des verres, qui sont des isolants électriques, avec des particules chargées. Il y a ainsi un apport de charges dans une zone proche de la surface libre, charges qui ne peuvent pas s'écouler vers le substrat, à la différence de l'implantation dans des métaux. Il est généralement admis que ce sont les charges (électrons et ions) arrachées de la plaque support (métallique) lorsque le faisceau d'ions le frappe qui vont effectivement neutraliser la surface de l'isolant. **Afin d'optimiser le processus de neutralisation tout en limitant la surface totale à balayer par le faisceau d'ions, nous avons limité la taille des échantillons à une surface de $5 \times 10\ \text{mm}^2$, et le montage a été fait avec**

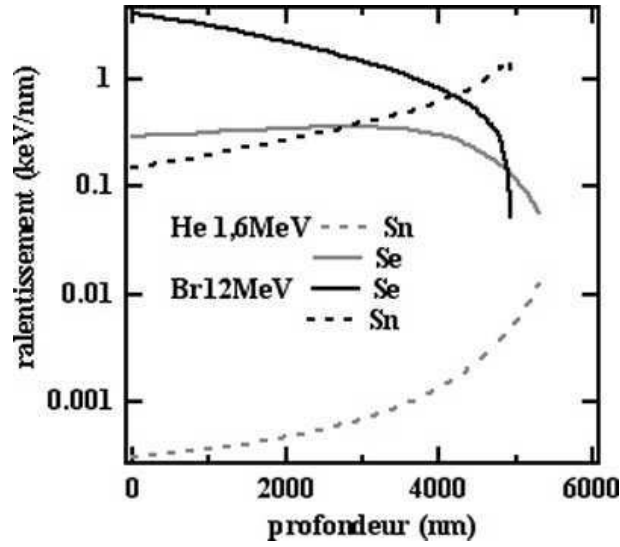


FIG. 4.1: Contribution des ralentissements nucléaire et électronique lors d'irradiation par des ions Br de 12 MeV ou He de 1,6 MeV, en fonction du parcours de l'ion dans le verre silicate, d'après les valeurs de ralentissement tabulées dans SRIM.

au moins 2,5 mm d'écart entre chaque échantillon.

Une autre solution, non utilisée ici, est de carboner les échantillons avant l'implantation/irradiation.

4.2.3 Problème d'échauffement sous faisceau

Les ions implantés dans le verre dissipent leur énergie par émission de lumière (photoluminescence due à des recombinaisons électron-trou) mais surtout par excitation des vibrations du réseau, i.e. en échauffant l'échantillon. Un tel échauffement peut recuire certains défauts, ou bien encore favoriser la diffusion. Afin de séparer les phénomènes de précipitation sous irradiation de ceux que l'on contrôle par un recuit ultérieur, nous avons donc volontairement limité la puissance dissipée dans l'échantillon.

Il est indispensable de connaître la température de l'échantillon durant l'irradiation. Son évaluation est présentée ci-dessous. Un faisceau d'ions d'énergie E (en eV) et de courant I dissipe une puissance $P = EI/e$ dans l'échantillon. Par exemple, un ion Br^{6+} de $E = 12 \text{ MeV}$ envoyé à un courant de 150 nA.cm^{-2} (soit un "courant" de particules de $f = 25 \text{ nA.cm}^{-2}$) dissipe une puissance moyenne $P = Ef$ de $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$ dans le volume de l'implantation (portion de l'échantillon de quelques microns à partir de la surface).

La quantité de chaleur apportée par l'implantation/irradiation diffuse ensuite rapidement dans le volume entier du matériau. Le temps mis par la chaleur pour traverser l'échantillon jusqu'à sa face inférieure est de l'ordre de $\tau \approx \frac{l^2}{K_{verre}}$ soit environ 1 s (pour SiO_2 , on a $K \approx 1,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), ce qui est très court par rapport aux durées typiques d'implantation ($> 100 \text{ s}$). Sans fuite thermique vers le support, l'échantillon voit donc sa température

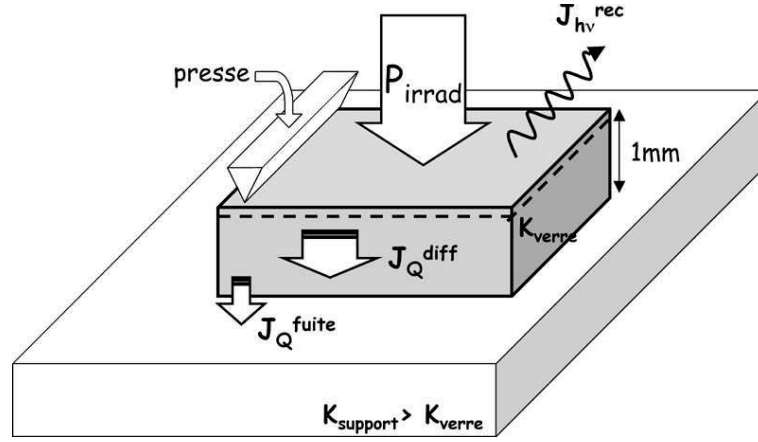


FIG. 4.2: Configuration typique de l'irradiation de nos échantillons de verre par un faisceau d'ions de puissance P . L'énergie de l'ion se retrouve en partie sous forme de photons (après recombinaisons électron-trou, J_{hv}^{rec}) ou bien sous forme de chaleur (J_Q^{diff}) qui diffuse rapidement vers la profondeur de l'échantillon. Les échantillons sont maintenus sur la plaque support à l'aide de ressorts métalliques. La pression de fixation détermine de manière importante la valeur du courant de fuite (J_Q^{fuite}), et donc la température en régime stationnaire d'implantation/irradiation.

s'élever linéairement avec la durée d'implantation. Aux températures mesurées ci-dessous, on peut négliger le rayonnement du corps noir.

En pratique, les échantillons sont fixés sur une plaque métallique à l'aide de pattes métalliques vissées. Sans précaution supplémentaire (du type couche de contact thermique avec de la graisse à vide entre l'échantillon et la plaque), le contact thermique avec la plaque est très dépendant de la pression exercée sur l'échantillon. Celui-ci sera maximum à la verticale du point de fixation, mais reste très difficile à modéliser.

Il est plus simple de mesurer l'échauffement dans nos conditions d'irradiation. Pour cela, nous avons fixé un thermocouple entre la surface irradiée de l'échantillon et la patte de fixation. De plus, un capot métallique protège le thermocouple du faisceau d'ions, de manière à ce que ce dernier ne participe pas à l'échauffement du thermocouple. Dans ces conditions de montage et **pour un faisceau d'ions Br de 12 MeV, 150 nA.cm⁻² nous avons mesuré une température d'échantillon de 37 °C. Nous avons aussi constaté qu'il faut quelques minutes pour atteindre le régime permanent de température.**

La condition $P < 0,3 \text{ W.cm}^{-2}$ a été respectée dans toutes nos expériences.

4.2.4 Irradiations à froid

Il est aussi intéressant de procéder à des irradiations à 80 K car les phénomènes observés tels que la recombinaison de défauts d'irradiation de silicates sont très sensibles au moindre réchauffement de l'échantillon. Un porte-objet permet de réaliser une telle irradiation sur ARAMIS. Le problème est ensuite de transférer les échantillons vers un Dewar de stockage tout en conservant la température la plus proche possible de 77 K.

Pour le démontage du porte-objet, un flux d'azote liquide a donc été envoyé sur les échantillons pendant que la plaque sur laquelle ils sont montés est dévissée puis plongée dans un Dewar d'azote liquide. À l'aide d'un thermocouple en contact avec le porte-objet, nous avons

vérifié que le contact thermique entre la plaque et l'échantillon est bon et que la température de l'échantillon est proche de celle de la plaque. Nous avons mesuré qu'elle n'a pas dépassé 110 K lors de l'irradiation et est restée autour de 77 K lors du démontage de la plaque et du stockage des échantillons.

4.2.5 Irradiation γ

Les irradiations γ ont été réalisées à l'aide de la source ^{60}Co du laboratoire de Chimie Physique à Orsay sur un verre silicate dopé à l'argent dans la masse. Contrairement aux irradiations par des ions, tout l'échantillon est irradié de manière homogène lors d'irradiation γ . Deux températures d'irradiation ont été utilisées (ambiante et azote liquide). Pour cette dernière, les échantillons ont été fixés sur une plaque en plastique introduite perpendiculairement au faisceau γ dans un dewar rempli d'azote liquide. Le débit de dose utilisé de 2,5 kGy.h^{-1} est resté constant au long de nos expériences. Ainsi, les différentes doses correspondent à différents temps d'exposition. Les temps d'exposition sont compris entre 2 et 360 minutes, ce qui correspond à des doses de 100 Gy à 15 kGy . Le transfert d'un échantillon de l'irradiateur à la bouteille d'azote liquide de stockage se fait dans l'azote liquide afin d'éviter tout recuit thermique des échantillons.

4.3 Mesure par Microscopie Électronique en Transmission

Nous avons utilisé la Microscopie Électronique en Transmission (MET) à la fois de manière conventionnelle pour l'étude de la statistique de croissance et en mode haute résolution pour la détermination de la microstructure des agrégats (voire annexe D).

4.3.1 Préparation des échantillons

Une observation MET nécessite au préalable l'amincissement de la zone à observer jusqu'à des épaisseurs inférieures à 100 nm, afin qu'elle soit transparente aux électrons. Cet amincissement peut se faire par de nombreuses techniques (mécaniques, ioniques, chimiques...) et nécessite une mise au point pour chaque type d'échantillon.

La préparation des échantillons de MET est l'étape la plus longue et la plus difficile de l'observation des précipités. Dans ce travail, une proportion importante du temps a été consacré à la détermination d'un protocole de préparation ayant un taux de réussite important (50 % en moyenne). Les protocoles mis au point sont présentés en annexe D.2.

On notera à ce propos que l'étape de polissage ionique au PIPS donne un résultat difficilement prévisible, extrêmement dépendant du couple matériau/colle et de l'épaisseur de collage de la section transverse.

4.3.2 Observation de la croissance en microscopie conventionnelle

En pratique, peu de nanocristaux sont en position de diffraction (cela peut se voir en observant la diffraction électronique par sélection d'aire sur quelques agrégats choisis). Ceux qui diffractent apparaissent généralement avec un contraste très renforcé par rapport aux autres, dont le contraste relève plutôt de la différence d'absorption/diffusion des électrons

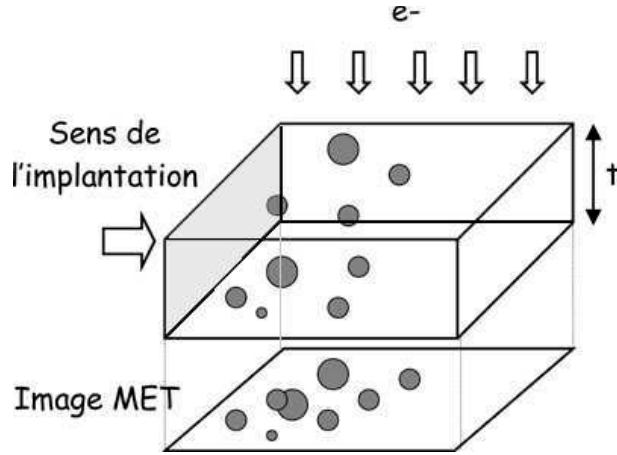


FIG. 4.3: Schéma de l'observation MET des coupes transverses. L'image MET obtenue est la projection d'une épaisseur t de verre dopé. Comme le faisceau d'électrons est perpendiculaire à la direction de l'implantation, on peut mesurer par cette méthode les caractéristiques de précipitation en fonction de la profondeur à partir de la surface implantée (zone grisée).

entre la matrice environnante (principalement SiO_2) et les éléments constitutifs des nanocristaux, généralement plus denses en électrons (PbS , PbSe , PbTe , Te , Ag). Pour l'analyse statistique de nos échantillons, nous avons pris en compte l'ensemble des contrastes visibles, en élaborant une méthode de traitement des images permettant de mesurer les nombreux précipités qui ne sont pas en position de diffraction.

Méthode de prise d'image

Nous nous sommes intéressés dans ce travail aux propriétés de croissance d'agrégats dans un profil d'implantation. De fait, un paramètre important de la description de la précipitation est la profondeur de croissance. **Afin d'éviter tout biais dans la détermination des distributions de tailles et de profondeurs, nous avons donc pris soin de prendre des images où l'interface verre/colle de la coupe transversale est visible et parallèle à un des côtés de l'image (figure 4.3).** Cette méthode a été appliquée dans le cas de la silice implantée séquentiellement par $\text{Pb} + \text{S}$, $\text{Pb} + \text{Se}$, $\text{Pb} + \text{Te}$, Te pour laquelle des grandissements dans la gamme $90 - 180 \times$ sont suffisants pour pouvoir déterminer le rayon des précipités tout en ayant l'ensemble des profondeurs de croissance sur une seule image. Si les agrégats sont petits et nécessitent un fort grandissement pour les observer, il faut prendre un certain nombre d'images se superposant à partir de la surface pour reconstituer le profil de croissance (cas de la croissance d'argent dans la silice pure).

Mesure des rayons et de la profondeur de croissance

Expérimentalement, l'épaisseur des coupes transverses varie avec la distance à l'interface colle-verre, ce qui complique le dépouillement des images. En effet, les traitements d'image classiques pour déterminer des distributions de taille de précipités font appel à un seuillage

de l'histogramme des niveaux de gris de l'image. Si l'image possède un fonds continu variable, comme c'est souvent le cas dans nos observations, cette méthode ne peut s'appliquer directement et nécessiterait l'utilisation préalable d'une correction de fond continu, peu pratique à mettre en œuvre. Même après une correction de fond, le contour du précipité n'est pas déterminé de manière unique. En effet : (i) l'image est bruitée et surtout (ii) le contraste des précipités est variable. Par conséquent la distribution des tailles sera différente suivant la valeur du seuillage de niveaux de gris.

Nous avons développé et utilisé dans ce travail une autre méthode reposant sur la détermination du contour des précipités par un calcul du gradient (figure 4.4). Elle permet de s'affranchir naturellement des problèmes de fond continu car c'est une méthode locale. Elle consiste à convoluer l'image d'origine avec un opérateur de gradient ¹ de taille 3×3 , le maximum du gradient déterminant le contour des précipités de manière unique quelles que soient les conditions de contraste (i.e. quelle que soit l'intensité du gradient).

Chaque précipité est ensuite entouré manuellement par une forme ellipsoïdale, dont on mesure ensuite l'aire et la position afin de déterminer (i) son rayon moyen et (ii) sa distance à l'interface (= profondeur).

À partir de ces deux données, une série de programmes (code sous IGOR en annexe H) permettent d'évaluer et de tracer :

- la distribution de taille totale,
- la densité de nanocristaux en fonction de la profondeur,
- la concentration des constituants sous forme précipitée en fonction de la profondeur,
- la distribution de taille partielle entre deux profondeurs z_1 et z_2 choisies,
- la densité de précipités entre deux profondeurs z_1 et z_2 choisies,
- la fonction de répartition expérimentale en coordonnées gaussiennes de n'importe quelle distribution,
- d'évaluer la distance d'écrantage du champ de concentration autour de précipités de rayon moyen R et de densité n par $\lambda = \frac{1}{\sqrt{4\pi Rn}}$.

4.3.3 Étalonnage des épaisseurs des échantillons MET

Comme mentionné plus haut, la variation de la profondeur de la lame MET en fonction de la distance avec l'interface colle-verre peut conduire à des biais dans les estimations de distributions (taille, profondeur, concentration...) et dans les éventuelles comparaisons entre échantillons. Nous avons donc réfléchi sur les différentes manières d'estimer l'épaisseur traversée par les électrons. La méthode stéréographique consistant à déposer des agrégats d'or sur la lame mince est difficile à mettre en œuvre car l'épaisseur de nos échantillons est variable. Nous avons préféré calibrer la transmission des électrons en fonction de l'épaisseur

¹De type Sobel dans notre cas. Le noyau de cet opérateur est :

$$S = \sqrt{(S_x^2 + S_y^2)}$$

avec

$$S_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S_y = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & -1 \end{pmatrix}$$

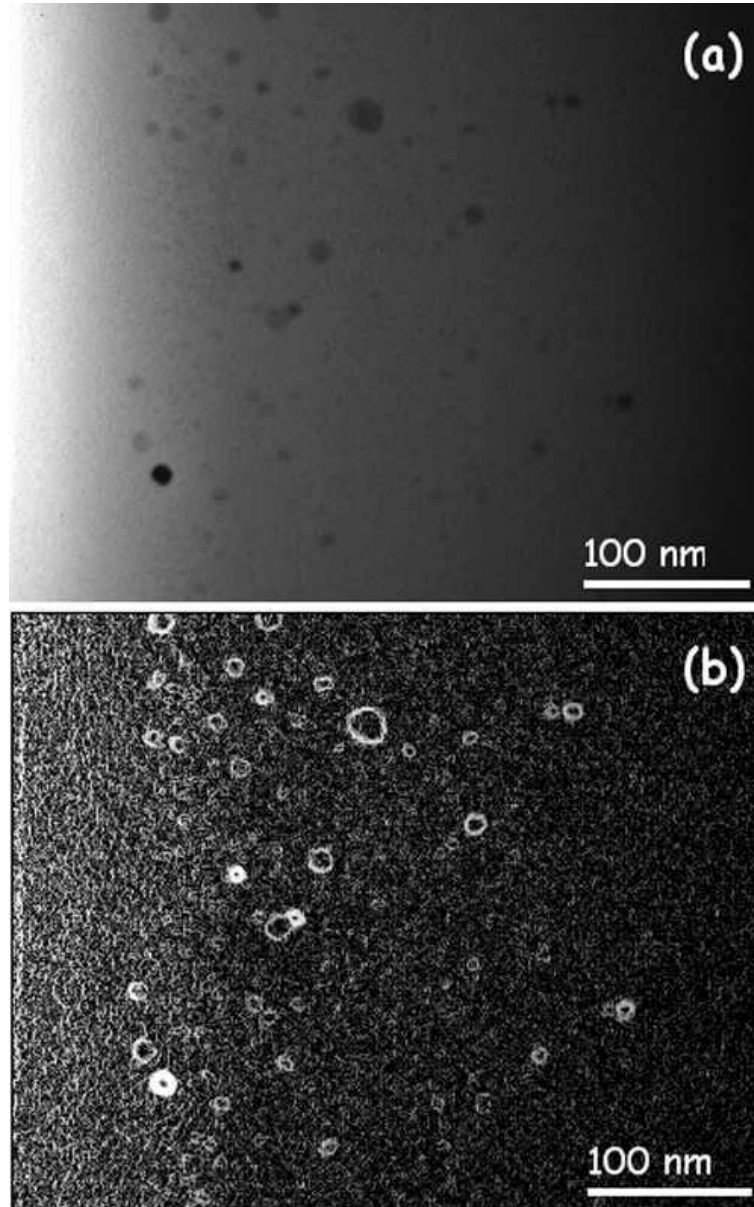


FIG. 4.4: Exemple de traitement par méthode du gradient sur un échantillon de silice implantée séquentiellement par Pb et S. (a) image d'origine, les précipités se détachent du fond continu amorphe sous la forme de contraste plus sombres ; (b) image traitée par une convolution passe bas 5×5 puis un traitement du gradient Sobel. Les précipités sont visualisés par leur contour brillant (maximum du gradient). Recuit $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 1 h, dose d'implantation de l'ordre de $2 \times 10^{15}\text{ at.cm}^{-2}$.

d'échantillon traversée. Nous montrons ci dessous (i) qu'une telle calibration est utilisable pour des épaisseurs dans l'intervalle $[50 - 150] \text{ nm}$, et que (ii) compte tenu de cet intervalle d'épaisseur, les erreurs de détermination de densité et de concentration sont dominées par l'évaluation MET du rayon et non pas par la mesure de l'épaisseur de la lame MET. Dans la suite de ce travail, nous n'avons donc pas systématiquement mesuré l'épaisseur de nos lames MET, mais plutôt pris une valeur moyenne de 100 nm . L'erreur correspondant à ce choix a été déterminée ci-dessous à environ 50 %. Dans la mesure où les variations de concentrations observées ont lieu sur quelques décades, cela n'hypothéquera pas les conclusions.

Calibration de l'absorption des électrons

Pour mesurer l'épaisseur de la lame MET, on trouve dans la littérature mention de l'utilisation des pertes d'énergies (signal du Si ou du O) [138] mais aussi plus simplement de mesure du facteur de transmission des électrons [139] en utilisant une cage de Faraday pour en mesurer le flux (via le courant correspondant). Nous nous sommes inspirés de cette dernière méthode mais en utilisant une camera CCD pour mesurer le courant d'électrons transmis à travers la lame. À l'aide de la caméra, on peut mesurer dans le trou de la coupe transverse le nombre de coups I_0 correspondant au faisceau incident², puis le nombre de coups transmis $I_t(x, y)$ à travers l'échantillon. Cette dernière dépend de la position (x, y) dans la lame car son épaisseur $t(x, y)$ varie. L'épaisseur est reliée *via* le coefficient d'absorption des électrons α au rapport r entre l'intensité transmise sur l'intensité initiale par :

$$-\alpha t(x, y) = \ln \left(\frac{I_t(x, y)}{I_0} \right) = \ln(r) \quad (4.1)$$

Reste à déterminer la valeur de α pour le matériau étudié, et dans les conditions d'observation de la lame (taille de diaphragme condenseur et objectif, position à l'eucentrique de l'échantillon, mise au point). Dans ce but, nous avons préparé, avec l'aide de M. Aprili, une série de dépôts de SiO_2 d'épaisseur variable sur grille de microscopie³. Puis nous avons mesuré la transmission de ces différentes couches dans des conditions de faisceau données sur le CM12 : diaphragme objectif de $20 \mu\text{m}$, diaphragme condenseur de $100 \mu\text{m}$ et mise au point soigneuse. Nous avons d'abord vérifié que la valeur du rapport de l'intensité transmise sur l'intensité incidente ne dépend pas du grandissement utilisé, de la condensation du faisceau, ni de la valeur absolue de l'intensité incidente. La valeur du rapport r pour la couche de carbone qui sert de support au dépôt de silice a été évaluée de manière reproductible sur une grille vierge à $r = 0,88$. Cette valeur permettra la correction des rapports observés sur les échantillons déposés. La figure 4.5 montre le résultat des mesures sur les échantillons de silice déposée et le résultat de l'ajustement avec l'équation (4.1), d'où on tire une évaluation du coefficient d'absorption dans ces conditions de $\alpha = 1,25 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

Utilisation de la calibration - Comparaison dose implantée / dose mesurée par MET

Nous avons utilisé cet étalonnage dans le cas de silice implantée par Ag (480 keV , 10^{15} cm^{-2}) irradiée à différentes fluences de Br ($11,9 \text{ MeV}$, $10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) avant d'être recuits à $750^\circ\text{C} / 15 \text{ min}$. Pour chacun de ces échantillons, on observe un pic plasmon vers 400 nm de longueur d'onde signalant la présence d'agrégats d'argent, ce que la microscopie

²en faisant attention de ne pas saturer la CCD.

³Grille de cuivre constituée d'un grillage de Cu recouvert sur lequel repose un film mince de carbone.

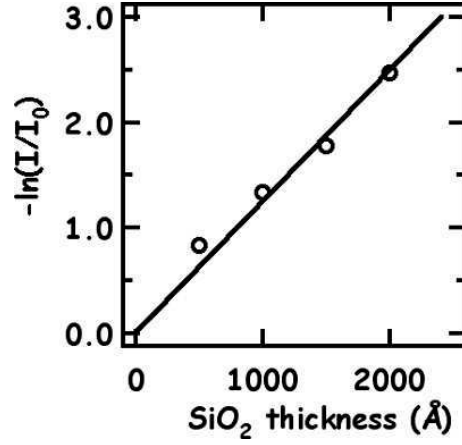


FIG. 4.5: Mesure du coefficient d'absorption des électrons de 120 keV du MET CM12 (ORSAY-CSNSM) dans la silice pure. Diaphragme objectif de 20 μm , diaphragme condenseur de 100 μm . Les données sont corrigées de l'absorption à travers le support de carbone.

fluence Br ($10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$)	0,1	0,4	1	2	4
fluence Ag - MET ($10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$)	1,4	1,6	1	2	0,3
t (nm)	140	80-120	100	50-80	185

TAB. 4.1: Mesures de la fluence d'argent vue sous forme précipitée dans la lame MET d'épaisseur t , pour différents échantillons préparés par implantation de Ag (480 keV, 10^{15} cm^{-2}) dans la silice pure, puis irradiés (Br, 11,9 MeV) à la fluence indiquée dans le tableau avant d'être recuits à 750 °C / 15 min.

confirme. L'aire sous le pic plasmon est approximativement constante et n'augmente pas avec la durée du recuit : on peut donc penser que la totalité de l'argent implanté a précipité. Afin de vérifier ce dernier point, nous avons donc analysé plus finement les lames MET en tenant compte de leurs variations d'épaisseur, telles qu'elles peuvent être évaluées à partir du coefficient d'absorption déterminé plus haut.

Le tableau 4.1 présente le résultat de l'intégration de la quantité de matière sous forme précipitée selon la méthode présentée en partie 4.3.2. Malgré la prise en compte de la mesure de l'épaisseur de la lame, on constate des variations d'un facteur 2 de la quantité vue sous forme précipitée par rapport à la fluence implantée, et une tendance à la surestimation. On peut attribuer cela à la petite taille des agrégats observés (2–3 nm), ce qui induit des erreurs importantes sur la détermination de la quantité précipitée en MET. De plus, on constate que l'épaisseur de la lame varie dans un intervalle relativement étroit [50 – 150] nm autour de 100 nm ($\pm 50\%$). Pour des épaisseurs supérieures, l'absorption des électrons est importante et les lames sont souvent inobservables. Ainsi, les erreurs expérimentales de mesure MET des caractéristiques des agrégats dominent celle de la détermination de l'épaisseur de la lame, si on prend pour cette dernière une valeur moyenne de 100 nm.

4.3.4 MET Haute Résolution (METHR)

Collaboration avec J. Majimel (CECM-CNRS, Vitry) et C. Ricolleau (LPS-ESPCI, Paris).

La MET conventionnelle ne nous a pas permis d'identifier de manière exhaustive les phases cristallines des agrégats observés. En pratique, très peu de précipités donnent des taches en diffraction par sélection d'aire, dont on peut seulement vérifier la cohérence avec les structures cristallographiques attendues. De plus, l'intensité des pics de diffraction d'agrégats variant comme l'inverse de leur rayon R , l'identification de leur nature en diffraction électronique peut être rendue difficile. Afin de mesurer précisément les distances interplanaires de nos agrégats, et ainsi d'identifier formellement leur nature chimique, nous avons donc choisi de faire des observations METHR (annexe D.1.2).

Conditions d'observation et de traitement des images

Les observations ont été faites sur le microscope JEOL 2010F du LPS-ESPCI équipé d'un canon à effet de champ (FEG) sous 200 kV de tension. L'utilisation d'un FEG améliore la monochromaticité de la source d'électrons, et donc repousse la limite d'information d_i . Une difficulté importante de l'observation des agrégats en METHR est leur évolution rapide sous le faisceau d'électrons : dans un premier temps, on peut observer des changements d'intensité des différentes taches diffractées, et assez rapidement (temps de l'ordre de quelques minutes) le contraste de phase disparaît totalement (fusion ? amorphisation sous faisceau ? ...). La mise au point et l'acquisition de l'image doit donc être très rapide : la plupart du temps nous avons utilisé seulement un quart de la surface totale de la CCD (image 512×512 pixels). L'analyse des images est faite par transformée de Fourier rapide (FFT \rightarrow fréquences spatiales de l'image). Le fonds amorphe donne un fonds continu (convolué de la fonction de transfert de l'appareil), et si l'agrégat observé est en position de diffraction, on observe un couple de taches symétriques par rapport à l'origine ($k = 0$) et dont la mesure de l'écartement donne la distance interplanaire de la famille de plans en position de diffraction. Nous observons couramment plusieurs couples de taches sur la FFT. Ceci se produit pour des microstructures très différentes :

- agrégat en axe de zone : les faisceaux diffractés proviennent tous de la même partie de l'agrégat. Le faisceau d'électrons est colinéaire à une direction cristallographique de symétrie importante.
- agrégat polycristallin : les différents faisceaux diffractés proviennent alors de portions différentes du nanocristal. On peut isoler la portion du nanocristal d'où provient un couple de taches donné en masquant les autres couples dans la FFT avant d'en effectuer la FFT inverse.

La détermination des distances interplanaires est ainsi réalisée avec une précision de ± 3 %.

4.4 Mesures des profils de concentration

Nous avons utilisé deux méthodes différentes d'analyse de couches minces : la RBS (Rutherford BackScattering, voir annexe E.2) et le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy, voir annexe E.1). L'utilisation du SIMS est le résultat d'une collaboration avec F. Jomard au LPSC-CNRS, Bellevue.

4.4.1 Complémentarité RBS/SIMS

La RBS consiste à envoyer un faisceau d'ions d'énergie connue (M_1 , E_0) sur la cible à analyser, l'énergie des ions rétrodiffusés donnant des informations sur la profondeur et la nature des atomes de la cible. On atteint typiquement un niveau de détection de l'ordre de 10^{-4} at % pour le *Pb* dans *SiO₂*, et seulement de l'ordre de 10^{-2} at % pour les éléments très légers comme le *S*. Lors de l'étude de la croissance d'agrégats de chalcogénures de *Pb*, les concentrations maximum atteintes après implantation sont de l'ordre de 0,2 %at : on ne peut réaliser que la profilométrie du *Pb* dans la silice implantée séquentiellement *Pb* + *S*, et *Pb* + *Se*. En principe on doit pouvoir détecter le *Te*, mais son profil va se recouvrir avec celui du *Pb* implanté séquentiellement. En raison de concentration inférieures ou égales à 100 *appm*, l'argent dissous dans nos verres silicates n'est pas détectable. La RBS est une méthode quantitative : la mesure de la fluence d'implantation du *Pb* dans *SiO₂* est réalisée à quelques pourcents près.

Le SIMS est une méthode destructive qui consiste à analyser les produits d'érosion de la couche superficielle d'un échantillon. Cette méthode est beaucoup plus sensible en terme de concentration que la RBS. Elle nous permettra donc dans ce travail de réaliser les profils de concentration de *Ag*, *S*, *Se*, *Te* et *a fortiori Pb*. D'autre part, la gamme de profondeur sur laquelle on peut faire des profils de concentrations par RBS est limitée à quelques centaines de nanomètres (400 – 500 *nm* pour le *Pb*). Le SIMS remédie à cet inconvénient car les profils de concentration sont mesurables sur quelques microns de profondeur. L'inconvénient principal de la méthode est son caractère semi-quantitatif. Il n'est pas possible, du fait de la complexité des interactions lors de l'émission ionique, de modéliser l'analyse, encore moins de la quantifier. Il est donc nécessaire d'avoir une référence de concentration - le plus souvent des échantillons implantés mesurés en RBS - afin d'étalonner le système de mesure (cet étalonnage restant particulièrement sensible aux conditions de collecte).

On le voit, la RBS et le SIMS sont des méthodes complémentaires d'analyse de surface. Dans ce travail, nous avons utilisé le caractère quantitatif de la RBS pour la mesure des fluences d'implantation de *Pb* (annexe E.2.1), et principalement le SIMS, pour la profilométrie.

4.4.2 Profilométrie SIMS

Mise en oeuvre

En SIMS, on envoie un faisceau d'ions chargés sur l'échantillon, ce qui pose un certain nombre de problèmes pour l'étude d'isolants comme nos verres. Afin d'avoir un champ de collecte le plus homogène possible, nous avons donc déposé au moins 50 *nm* d'or sur la surface des verres. Des charges peuvent cependant se créer sur les parois du cratère. Afin d'éviter cela, nous avons travaillé en primaire positif (Cs^+) et secondaire négatif, une compensation de charge étant réalisée à l'aide d'un apport d'électrons de faible énergie. La limite de concentration observable varie d'un élément à un autre et en fonction du matériau dans lequel il est observé (voir tableau 4.4.2 pour les éléments observés dans ce travail).

<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>Ag</i>
10 – 100 <i>ppm</i>	1 <i>ppm</i>	1 <i>ppm</i>

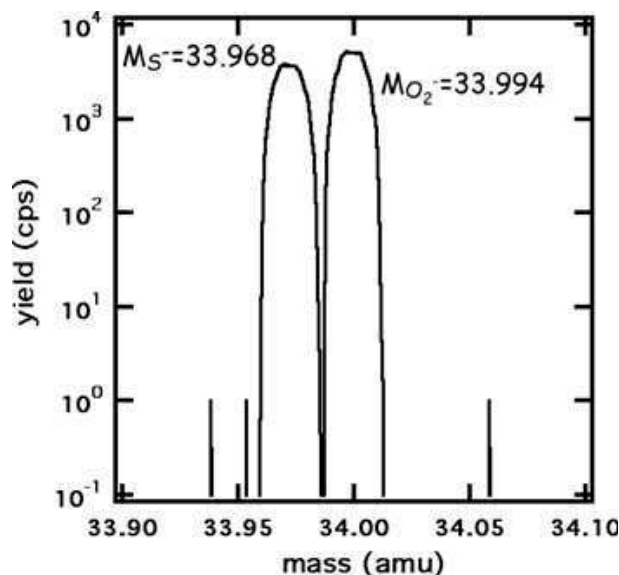


FIG. 4.6: Exemple de séparation en masse du signal du ^{34}S d'avec celui du $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Faisceau primaire : Cs^+ , $I_p = 5,5 \text{ nA}$, $10,5 \text{ keV}$, balayage $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$. La résolution en masse est ici de 1600.

Il y a en effet des variations de travail de sortie d'un échantillon à l'autre, mais aussi des interférences possibles avec d'autres ions/complexes moléculaires qui obligent parfois à travailler à des résolutions en masse importantes. Le cas de l'étude des échantillons de silice pure implantée séquentiellement par PbS illustre bien ce propos.

Par rapport aux autres éléments dans ce travail, le Pb est beaucoup moins efficacement collecté, seulement au dessus de 10–100 ppm de concentration. Afin d'améliorer la sensibilité, nous avons travaillé au minimum de résolution en masse, et en mode microsonde (transfert dynamique des ions secondaires⁴). Au contraire dans le cas du soufre, le signal est intense mais la proximité d'une masse 34 de l'ion moléculaire $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ impose l'utilisation d'une plus grande résolution en masse $M/\Delta M \approx 1600$ (figure 4.6), alors qu'elle était de 300 pour l'observation dans tous les autres cas.

Dépouillement des profils de concentration

L'analyse fournit un profil de concentration donné en coup/s en fonction du temps (figure 4.7). La procédure de dépouillement ci-dessous permet de présenter un profil de concentration en fonction de la profondeur :

- Commencer par déterminer la position de la surface. Pour ce faire, nous déterminons l'instant de la plus grande pente pour les différents signaux de matrice ^{16}O , ^{28}Si , ^{30}Si en prenant leur dérivée. Typiquement, on a des temps de l'ordre de 40 s. Ce temps correspond à l'établissement du régime permanent d'érosion et nous sert à *fixer la position de l'interface dépôt métallique - verre*.

⁴De manière analogue au STEM ou au MEB, une microsonde est balayée sur l'échantillon et l'optique de transfert s'adapte en temps réel pour redresser les ions secondaires sur l'axe optique. Ce mode s'oppose au mode statique de collection, où l'ensemble de la zone à analyser est irradiée par les ions primaires.

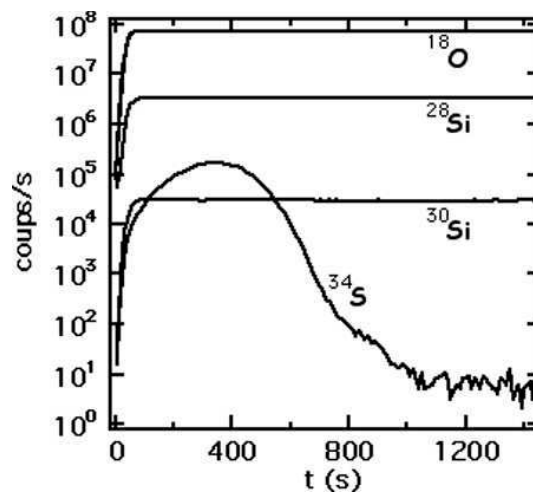


FIG. 4.7: Exemple de profil de concentration des différents éléments d'une silice pure implantée par S (100 keV , $2,2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$). Primaire : Cs^+ accélérés sous -10 kV sous un courant moyen de $13,5\text{ nA}$, la taille de la sonde est de $1\text{ }\mu\text{m}$ balayé sur une surface de $150 \times 150\text{ }\mu\text{m}$. Secondaire : négatif accéléré sous $-4,5\text{ kV}$. La résolution en masse est de 1600. Les éléments les plus concentrés (^{16}O , ^{28}Si) sont détectés avec une cage de Faraday, alors que les moins concentrés (^{30}Si , ^{34}S) le sont avec un multiplicateur d'électrons.

- La profondeur finale du trou d'analyse est mesurée par profilométrie : connaissant le temps total d'analyse, on peut en déduire la valeur moyenne du taux de sputtering. L'étalonnage en profondeur est alors obtenu par multiplication du temps d'expérience par le taux de sputtering. Ceci n'est qu'une approximation car ce dernier peut varier dans le temps en fonction de multiples paramètres tels que les conditions de champs électriques au fur et à mesure de l'érosion (on travaille avec un isolant...), les dérives du courant d'analyse et d'efficacité de détecteur.
- On constate par ailleurs que le signal de matrice varie en fonction du temps d'analyse. Les causes de ces variations peuvent être multiples : fluctuations du taux de sputtering, de l'efficacité de détection, du temps d'intégration du signal... Pour tenir compte de ces effets sur le signal de l'élément d'intérêt, son signal est divisé par le signal d'un élément de la matrice mesuré avec le même détecteur (^{30}Si).
- On réalise finalement l'étalonnage de l'échelle verticale des concentrations. Dans le cas des échantillons implantés non-recuits, la fluence d'implantation permet de le faire aisément à partir de l'intégration du nombre de coups. La situation est plus compliquée après recuit car une partie de l'élément suivi a pu diffuser jusqu'à la surface du verre et s'évaporer (perte de matière). Pour des températures ou des durées de recuit peu importantes, nous avons considéré ce phénomène négligeable et donc précédé de même que pour les échantillons non recuits par intégrations du nombre de coups et normalisation à la fluence initiale implantée. (voir l'étude RBS du Pb dans les échantillons de SiO_2 implantés séquentiellement $Pb + S$ - chapitre 6).

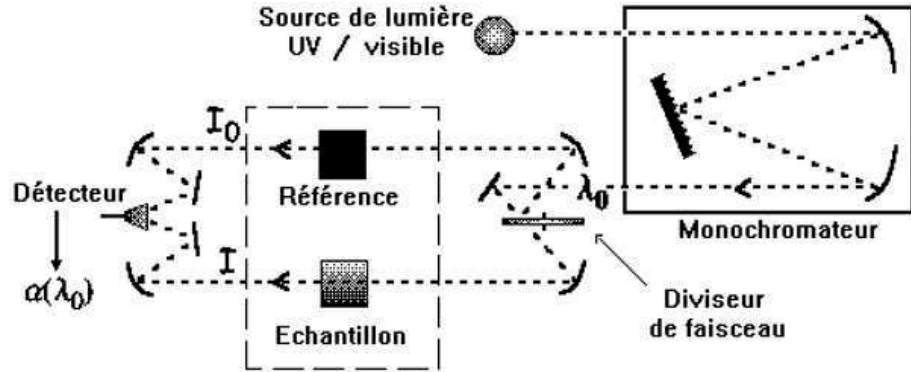


FIG. 4.8: Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau. L'absorption à la longueur d'onde λ_0 est donnée par : $\alpha(\lambda_0)l = \ln \frac{I_0}{I}$, avec l l'épaisseur traversée de matériau absorbant.

4.5 Spectroscopie Optique

4.5.1 Absorption Optique

Les expériences d'absorption optiques ont été menées sur un spectromètre commercial de la marque VARIAN (modèle Cary 500). La mesure est faite en double faisceau (figure 4.8), un pour la référence (ici de l'air) et l'autre pour l'échantillon. Dans tous les spectres, un diaphragme de 5 mm de diamètre est placé devant les échantillons. Le temps d'accumulation par point est de 0,3 s, ce qui donne en pratique un niveau de bruit de 10^{-4} en absorption. Quelques remarques sont nécessaires concernant le traitement des spectres issus de la mesure.

Dans le cas des irradiations γ , on peut considérer que le dépôt d'énergie est homogène dans le volume de l'échantillon (seuls quelques pourcents des photons γ traversant le matériau subissent une diffusion Compton). Ainsi on peut exprimer l'absorbance en m^{-1} en divisant les spectres d'absorption par l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas des irradiations par des ions, ces derniers s'arrêtent au bout de quelques microns (pour les Br de 12 MeV et les He de 1,6 MeV utilisés). Comme le dépôt d'énergie est très fortement inhomogène en fonction de la profondeur, on s'attend donc à une germination/croissance des agrégats très fortement dépendante de la profondeur. Il est impossible *a priori* de savoir par quelle profondeur normaliser, et nous avons donc tracé l'absorbance telle que mesurée.

Corrections diverses

Les spectres sont tout d'abord corrigés des artefacts du spectromètre, notamment un décrochement dû à un changement de source vers 350 nm. La correction apportée est ici un simple décalage d'une partie du spectre.

Enfin, nous nous sommes intéressés dans ce travail aux modifications apportées au verre par un rayonnement ionisant. Afin de n'avoir que l'information relative à ces modifications, le fonds d'absorption relatif à la matrice vitreuse a été soustrait (en tenant compte de son épaisseur dans le cas d'irradiations aux ions).

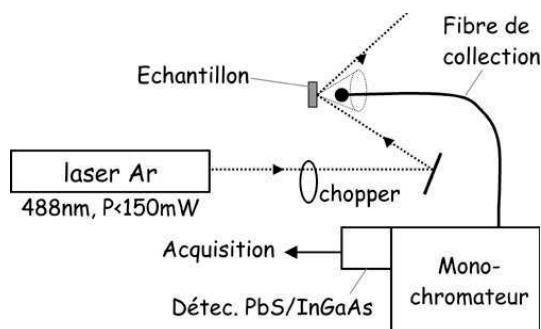


FIG. 4.9: Schéma du montage de mesure de PL continue réalisé au CERF.

4.5.2 Photoluminescence (PL)

PL continue

Les expériences de photoluminescence continue d'agrégats de *PbS* ont été réalisées sur un montage que nous avons réalisé au CERF (figure 4.9). L'excitation est produite par un laser Ar^+ émettant à 488 nm . Les verres silicates et de silice pure n'ayant qu'une absorption faible dans cette gamme (de l'ordre de $0,1\text{ cm}^{-1}$), le laser excite majoritairement des porteurs dans le continuum de la densité d'états électronique des agrégats. Le faisceau laser excitateur est envoyé avec une incidence de 45° sur la face implantée des échantillons alors que le signal de PL est collecté par une fibre optique à gros coeur perpendiculairement à cette même face implantée.

La fibre de collection est ensuite envoyée dans un spectromètre Jobin Yvon Spex 320. Plusieurs réseaux de nature différentes ont été utilisés pour ce travail, suivant la gamme spectrale étudiée. Pour les mêmes raisons de sensibilité en fonction de gamme spectrale, nous avons utilisé différents détecteurs :

1. détecteur InGaAs : gamme spectrale $850 - 1650\text{ nm}$, non refroidi.
2. détecteur PbS : gamme spectrale $1 - 3\text{ }\mu\text{m}$, moins sensible de deux ordres de grandeur que le détecteur InGaAs, nous l'avons utilisé pour les spectres dans la gamme $1,5 - 3\text{ }\mu\text{m}$. Ce détecteur est refroidi à -30°C par effet Peltier. De plus, il est nécessaire de travailler en détection synchrone : le temps de réponse du détecteur a donc été mesuré afin de se placer à la fréquence optimum de hachage de l'excitation (53 Hz). Nous avons vérifié que cette fréquence est très inférieure à la fréquence de relaxation de la PL des agrégats de *PbS* ($\approx 1\text{ MHz}$).

Les spectres obtenus (voir exemples au chapitre 8) sont ensuite corrigés de l'efficacité spectrale de l'ensemble du système de collection (fibre + filtre d'entrée du spectromètre + réseau + détecteur). Pour ce faire, on utilise une lampe spectrale QTH 250 (lampe à filament de tungstène) qui présente un spectre d'émission large autour de 800 nm donné par le constructeur et que l'on prendra comme référence. L'efficacité spectrale d'une configuration de détection donnée est donc donnée par la réponse de cette configuration à l'excitation par la lampe spectrale après division par le spectre d'émission de la lampe.

Un des intérêts des agrégats semiconducteurs réside dans leur propriétés d'émission (partie 8.3.1). Les mesures de PL résolues en temps permettent d'avoir plus d'informations sur la nature des transitions radiatives de nos échantillons (états excitoniques, défauts de surface...). Des expériences de PL résolues en temps ont été réalisées en collaboration avec D.

Pacifici et F. Priolo (MATIS - Univ. de Catane, Italie). Elles sont décrites dans la partie 8.3.

4.6 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Collaboration avec B. Boizot (LSI-Ecole Polytechnique, Palaiseau).

Un certain nombre d'espèces mono et polyatomiques de l'argent sont visibles en RPE. Par ailleurs, l'argent possède sous forme naturelle deux isotopes d'abondance équivalente ^{107}Ag 51,8 % et ^{109}Ag 48,2 % tous deux de spin nucléaire 1/2. Il faut prendre en compte cet effet dans l'interprétation des spectres.

Ag⁰ La configuration électronique de l'argent neutre est $4d^{10}5s^1$. L'électron célibataire de Ag^0 permet sa détection en RPE. Le noyau d'argent a par ailleurs un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$. Il y a donc une interaction hyperfine entre l'électron et le noyau de l'argent qui dédouble le pic RPE de l' Ag^0 ($2I+1 = 2$). Ce dédoublement va être important du fait du caractère s de l'électron non apparié (probabilité non nulle d'être sur le noyau) et de la variation en r^{-3} (équation I.9) de l'énergie d'interaction entre deux dipôles. De plus, l'orbitale s étant isotrope, l'interaction hyperfine va être isotrope (A est scalaire).

Ag⁺ Dans le verre non irradié, l'argent est sous forme ionique Ag^+ de configuration $4d^{10}5s^0$: il n'y a pas d'électron célibataire, le Ag^+ ne sera pas visible en RPE.

Ag²⁺ On peut également trouver de l'argent sous forme Ag^{2+} . Il est de configuration $4d^95s^0$, avec un électron non apparié dans une orbitale d . Une orbitale d a un noeud sur le noyau donc l'interaction hyperfine sera beaucoup moins importante que dans le cas de Ag^0 car la distance entre l'électron et le noyau est plus grande. De plus, l'orbitale d est anisotrope, il est donc probable que l'interaction hyperfine le soit aussi.

Ag₂⁺ On peut également rencontrer des espèces de nucléarité plus grande comme par exemple Ag_2^+ (partie 5.2.2). L'électron célibataire est délocalisé sur les deux atomes d'argent de spin nucléaires $I = \frac{1}{2}$: il voit un spin $I=1$. Le pic correspondant sera donc un triplet ($2I+1 = 3$).

Il est ainsi particulièrement intéressant d'observer nos échantillons irradiés en RPE afin de :

- **déterminer l'état de l'argent après l'irradiation (suivant le type d'irradiation notamment) ;**
- **déterminer quelles sont les premières étapes de croissance. En particulier, la RPE nous permettra de vérifier la justesse des considérations faites *a priori* en partie 2.4 sur l'effet du mélange de valence sur les premières étapes de la croissance.**

4.6.1 Montage

Les mesures de RPE ont été faites sur un spectromètre Bruker EMX utilisé dans la bande X (ER 041 XG Microwave Bridge X-Band).

La cavité dans laquelle ont été faites les mesures est un cryostat placé dans l'entrefer de l'aimant. La fréquence de travail est autour de 9,42 GHz. Un flux d'azote froid est injecté dans la cavité ce qui permet de faire des mesures de spectres à 120 K. Lorsque les échantillons ont été irradiés et conservés à l'azote liquide pour bloquer leur évolution, le transfert vers la cavité se fait dans l'azote liquide.

Lors des passages dans l'air, un peu d'eau de l'atmosphère peut se condenser sur le tube et l'échantillon ($T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) et fausser l'intensité du pic observé en contribuant à l'absorption RPE. Pour éviter ce problème et uniquement lorsque les échantillons ont été recuits à des températures au moins égales à l'ambiante, le tube et l'échantillon sont réchauffés à l'ambiante, essuyés et mis dans la cavité. L'évolution du système pendant le transfert de l'échantillon à l'ambiante (quelques secondes) est négligeable devant l'évolution qu'il a subie pendant le recuit précédent.

4.6.2 Paramètres de mesure

Les spectres ont été enregistrés pour des valeurs de champ entre 2750 et 4250 G : tous les pics visibles sont dans cette gamme. L'amplitude et la fréquence de modulation sont respectivement 3 G et 100 kHz . Le bruit est filtré par un passe-bas de constante de temps de 327 ms . Par ailleurs, l'absorption d'un centre paramagnétique peut saturer si la puissance utilisée est trop grande. on évite ce phénomène dans nos échantillons en restant en dessous de 1 mW (tableau 4.2).

espèce	puissance (mW)
NBOHC	10
E'	1
Ag^0	5
Ag^{2+}	> 125
Ag_2^+	5

TAB. 4.2: *Puissance de saturation des espèces paramagnétiques rencontrées dans ce travail.*

La valeur du gain est ajustée afin que, d'une part, le signal ne soit pas noyé dans le bruit et que, d'autre part, il ne sature pas la diode de mesure. La comparaison des spectres n'est possible qu'après division par le gain. De plus, le spectromètre étant très sensible aux impuretés présentes dans la cavité, une acquisition du blanc (mesure sans échantillon, toutes conditions de mesures égales par ailleurs) est faite régulièrement afin de pouvoir le soustraire aux spectres.

4.6.3 Quantification

L'aire du signal RPE d'un centre paramagnétique est *proportionnelle au nombre de centres*. Elle s'obtient en intégrant deux fois le spectre mesuré (qui, rappelons-le, est une dérivée). Cette méthode de double intégration ne permet qu'une quantification relative du nombre de centres paramagnétiques, dont nous nous satisferons dans ce travail.

Chapitre 5

Contrôle de la précipitation d'agrégats métalliques par irradiation

Il y a 100 ans, Maxwell Garnett écrivait ces quelques lignes dans son article traitant du champ moyen¹, mettant expérimentalement en évidence la croissance d'agrégats métalliques dans les verres sous irradiation ionique :

« [...] I asked Mr. F. Soddy, on 9th November, 1903, at University College, London, to examine whether the emanation from radium (*NDLR : particules α , dont l'identification en tant que noyau d'Hélium n'a été réalisée que cinq ans plus tard par Rutherford*) was capable of colouring quartz glass in which there could evidently be no possibility of the excretion of metal. He stated me that he and Professor Ramsay has already made this experiment and had found no coloration.

At my request Mr Soddy then placed a small piece of colourless gold glass in a tube containing some emanation. Within two days an unmistakable ruby tint appeared in the glass.

[...] Sir William Ramsay has lately exposed some clear silver glass and some soda glass at the same time to the emanation from radium. After a fortnight's exposure the silver glass had turned a faint yellow and the soda glass a deep blue violet. »

J.C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.* 203 (1904) p. 399

Dans ce chapitre, nous allons examiner la manière de contrôler la croissance d'agrégats métalliques (ici de l'argent) par irradiation ionique. Un examen de la littérature sur ce sujet montre que le mécanisme microscopique sous-jacent n'est pas éclairci (partie 5.1.1). Ce travail montrera que l'effet de l'irradiation sur la germination/croissance d'agrégats métalliques dans un verre d'oxyde réside dans la modification des propriétés redox de ce verre sous l'effet des électrons et des trous créés lors de l'irradiation.

¹Remerciements chaleureux à Alexandre Broniatowski !

Nous montrerons d'abord (partie 5.2) grâce à une irradiation γ , à faible densité d'énergie déposée (DED, partie 3.2) que la germination d'agrégats d'argent fait intervenir ses différentes valences présentes dans les verres, en très forte analogie avec la manière dont la germination se fait par radiolyse de solutions aqueuses de Ag^+ . Nous montrerons ensuite (partie 5.3) dans le cas de l'irradiation ionique que la très forte DED déposée (partie 3.4) prépare le système dans un état très différent de celui que l'on atteint par irradiation γ (nature des défauts, neutralisation des ions Ag^+).

5.1 Introduction

5.1.1 Effets d'irradiation ionique

Bien qu'observés au début du siècle dernier, ce n'est que récemment que les effets d'irradiation ionique sur la croissance de métaux nobles ont été redécouverts et étudiés plus systématiquement. Le ralentissement des ions dans la matière faisant intervenir deux composantes, électronique et nucléaire (chapitre 3), la discussion s'est principalement concentrée sur la détermination de l'importance respective de ces deux types de perte d'énergie sur la précipitation observée. Nous discutons ci-dessous des résultats de la littérature à ce sujet.

Mazzoldi *et al.* [140] ont irradié des verres d'oxydes implantés par de l'argent de 270 keV, $1,5 \times 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ (concentration moyenne d'argent de 5 % at au sein du profil d'implantation). Les effets ultérieurs d'une irradiation aux ions sont difficiles à décorréler des effets de l'implantation servant à introduire l'argent dans le verre. En particulier dans le cas des verres de silice fondue et des borosilicates, il y a manifestement une mobilité importante de l'argent lors de son implantation, ce qui entraîne une perte de matière et surtout la précipitation. Une irradiation consécutive avec des ions azote (100 keV ; $1,5 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$) accentue cette évolution et conduit à une augmentation de la taille des précipités. Plus intéressante est la situation du verre silicate sodo-calcique : il ne présente pas de précipitation ou de perte d'argent lors de son implantation (malgré une fluence élevée). C'est ici uniquement l'irradiation par l'azote consécutive qui provoque la mobilité nécessaire à la croissance. Cependant cette expérience n'est pas concluante quant à l'influence respective des ralentissements électronique et nucléaire sur la croissance d'agrégats, malgré ce qu'affirment les auteurs. D'une part, l'effet de l'irradiation par l'azote est interprété en termes de dépôt d'énergie électronique [141], alors que le ralentissement nucléaire de l'azote n'est pas du tout négligeable à la profondeur d'implantation de l'argent ($S_e/S_n \approx 2$). Les auteurs s'appuient aussi sur les résultats d'Arnold [142] pour justifier la transformation de l'argent implanté en argent métallique colloïdal par les effets du dépôt d'énergie électronique. L'article de Arnold ne mentionne cependant aucun effet de précipitation, mais seulement un effet de neutralisation de l'argent ionique contenu initialement dans le verre métaphosphate ². D'autre part, la fluence d'azote utilisée est très importante (concentration d'azote résultante de l'ordre de 30 % at!!) : le matériau n'est plus de la silice mais plutôt un oxynitride de silicium. La précipitation de l'argent est donc aussi le résultat d'effets chimiques qui brouillent sans aucun doute l'interprétation en termes de nature de ralentissement.

L'équipe de Mazzoldi/Arnold a examiné le cas de la précipitation d'argent induite par irradiation de verres échangés Na^+/Ag^+ sur quelques microns de profondeur [11]. La crois-

²Arnold observe une absorption autour de 360 nm, combinée à une émission large vers 620 nm, qu'il attribue à Ag^{2+} . Nous pensons qu'elle est plutôt due à Ag^0 (plus loin résultats sur les verres dopés argent et irradié par des γ).

sance des agrégats par irradiation ionique est mise en évidence par l'apparition du pic plasmon en absorption optique. Les auteurs interprètent de nouveau leurs résultats en termes de ralentissement électronique, ce qui est possible dans le cas de H 24 keV ($S_e/S_n \approx 100$) et He 27 keV ($S_e/S_n \approx 10$) mais plus dans le cas de N 100 keV, pour les mêmes raisons que ci-dessus. De plus, l'interprétation en termes de ralentissement électronique ne peut pas rendre compte des observations des profils de concentration de l'argent après irradiation, qui présente de manière systématique deux pics de part et d'autre du profil d'implantation de l'élément servant à irradier. La présence de ces pics de concentration n'étant malheureusement pas corrélée à l'observation MET de la précipitation, il est difficile de conclure, comme le font les auteurs, que seul le ralentissement électronique détermine la quantité précipitée. De plus on ne peut ici aussi exclure des effets de modification chimique de la matrice sous irradiation dans la mesure où les fluences utilisées sont supérieures à 10^{16} cm^{-2} (soit des concentrations supérieures à quelques pourcents atomiques).

La précipitation d'agrégats d'argent par irradiation ionique dans les verres échangés à l'argent a aussi été examinée par l'équipe de Polman [143]. Les ions utilisés sont plus énergétiques (He 400 keV, Ne 1 MeV, Xe 2 MeV). Dans le cas du néon et du xénon, la quantité totale précipitée semble être corrélée au dépôt d'énergie sous forme nucléaire intégré sur tout le parcours des ions. Cependant, aucune vérification MET n'est faite (si l'interprétation des auteurs est correcte, on observerait une précipitation de plus en plus importante vers la fin du parcours de l'ion). Dans le cas de l'hélium, la composante électronique est majoritaire (ce que confirme l'observation MET d'une densité de nanocristaux décroissante avec la profondeur). Ainsi ces expériences ne permettent pas d'affirmer que seul l'un ou l'autre des mécanismes de ralentissement (nucléaire ou électronique) induit la croissance d'agrégats d'argent.

Les études ci-dessus se caractérisent par une croissance d'agrégats d'argent durant l'étape d'irradiation. Mais l'utilisation de fluences d'irradiation importantes [140, 11] induit nécessairement des modifications de la composition chimique de la matrice qui ne sont pas négligeables lors de la précipitation de l'argent. Ces effets chimiques induits par l'implant sont absents lors des irradiations par des gaz rares (He , Ne , Xe). Mais (i) les profils de concentration d'argent après irradiation [11] (ii) la comparaison de l'effet de ces différents ions, pour lesquels le rapport S_e/S_n varie de 100 à 0,1 ne permettent pas de conclure que seul le ralentissement électronique induit la précipitation d'agrégats [143]. Ces observations sont par contre compatibles avec l'interprétation des effets d'irradiation que nous proposons dans ce travail : le passage d'un ion crée des défauts dans la matrice, que ce soit par chocs avec les électrons ou avec les atomes de la cible (partie 3.4.3). Ces défauts sont alors un réservoir d'électrons ou de trous qui vont modifier les conditions de précipitation de l'argent (mobilité, réactions chimiques). Notre travail s'efforcera donc de décrire microscopiquement les effets de l'irradiation sur la germination/croissance d'agrégats.

On trouve peu d'informations sur les mécanismes microscopiques dans la littérature. Pivin [144] a examiné cette question lors de l'irradiation d'un verre silicate échangé, mais la croissance a probablement déjà commencée dans ses échantillons (une PL attribuée à Ag_3^{2+} est observable avant irradiation) ce qui hypothèque ses conclusions. Valentin *et al.* [12] ont par contre démontré une méthode originale de synthèse permettant de contrôler indépendamment la germination et la croissance d'agrégats de Cu par irradiation par des ions énergétiques à très faible fluence (Br 12 MeV, $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Cette dernière détermine la densité de précipités alors qu'un recuit ultérieur permet de contrôler la taille des précipités. Valentin *et al.* interprètent la variation de la densité d'agrégats en fonction de la profondeur

et de la fluence par un effet de recouvrement de trace (partie 3.3) : la germination n'aurait lieu que lorsqu'une quantité suffisante d'énergie est déposée à des DED nécessaires pour la formation de défauts étendus (partie 3.3). Cependant, le lien entre la formation de défauts étendus et le contrôle de la précipitation n'est pas explicité.

La démarche que nous proposons donc consiste à (i) déterminer la manière dont les défauts interviennent dans le processus de croissance ; (ii) décrire l'efficacité de la production de ces défauts par les différentes interactions de l'ion lors de sa pénétration *et* son insertion dans le verre (type de ralentissement, interaction chimique de l'ion avec la matrice). Dans ce travail, nous élargissons la méthode de synthèse de Valentin *et al.* [12] au cas de verres dopés à l'argent. L'argent est le cas le plus favorable pour sonder les mécanismes microscopiques induits par l'irradiation car on peut détecter un certain nombre de ses formes moléculaires (Ag^0 , Ag^+ , Ag_2^+ , ...) en RPE, absorption optique (AO), et PL. De plus, la résonance plasmon des agrégats contenant plus d'une dizaine d'atomes est en principe observable. Le rôle microscopique des défauts d'irradiation sur la précipitation des agrégats sera seulement détaillé dans le cas d'irradiation γ , pour des raisons de sensibilité de mesure (partie 5.2). Nous montrons ensuite le déclenchement de la croissance d'agrégats d'argent pendant un recuit précédé d'une irradiation par des ions lourds (type Br 12 MeV comme dans [12]) mais aussi dans le cas d'ions légers (He 1,6 MeV), pour lequel le phénomène de trace (celui décrit en partie 3.3) est inexistant. Nous discutons dans la même perspective d'effet redox des défauts d'irradiation sur la croissance en montrant que la forte DED prépare le système dans un état différent que lors d'une irradiation par des γ .

5.1.2 Diffusion de l'argent dans les verres silicates

La précipitation d'agrégats d'argent nécessite la diffusion de ce dernier dans la matrice vitreuse. Or celui-ci est présent dans les verres sous plusieurs valences, essentiellement Ag^0 et Ag^+ , qui sont toutes les deux susceptibles de participer à la croissance.

Dans les verres dans lesquels il est dissous uniquement sous forme oxydée, on montre que c'est un des éléments les plus mobiles (figure 2.7 et Zhabrev *et al.* [52]). Nous avons vérifié ce point dans les verres silicates utilisés pour nos expériences, de composition donnée en partie 4.1.1. Nous les avons d'abord implantés par Ag (480 keV, 10^{15} cm^{-2}) de manière à atteindre une concentration de l'ordre de 500 *appm* au pic d'implantation. Les échantillons sont ensuite recuits à différentes températures comprises entre 213 et 550 °C pendant 1 h, puis les profils de concentration sont mesurés par SIMS (plus sensible que la RBS dans la gamme de concentration utilisée ici - partie 4.4.1). La figure 5.1 montre qu'il suffit d'un recuit à 350 °C pour que le profil ait complètement disparu par diffusion de l'argent vers la profondeur du verre : on atteint une concentration quasi constante de l'ordre de 7 *appm*. En absorption optique, on n'observe aucune bande d'absorption liée à l'argent (plasmon, Ag^0 atomique) dans chacun des échantillons. La forme chimique de l'argent qui diffuse est donc Ag^+ . L'élargissement non gaussien du profil d'implantation est probablement dû à des effets d'implantation (concentration et nature des défauts variables avec la profondeur) dont les conséquences peuvent être multiples tant du point de vue de l'équilibre chimique $Ag^0 \rightleftharpoons Ag^+$ que sur les propriétés de diffusion. Il est aussi possible que l'argent soit sous forme moléculaire (Ag_2^+ , ...), mais à des concentrations trop faibles pour être observées, et qu'il se dissolve ensuite. Notre expérience illustre bien la grande mobilité de Ag^+ dans un verre silicate, même à des températures de recuit très inférieures à la T_g du verre (550 °C).

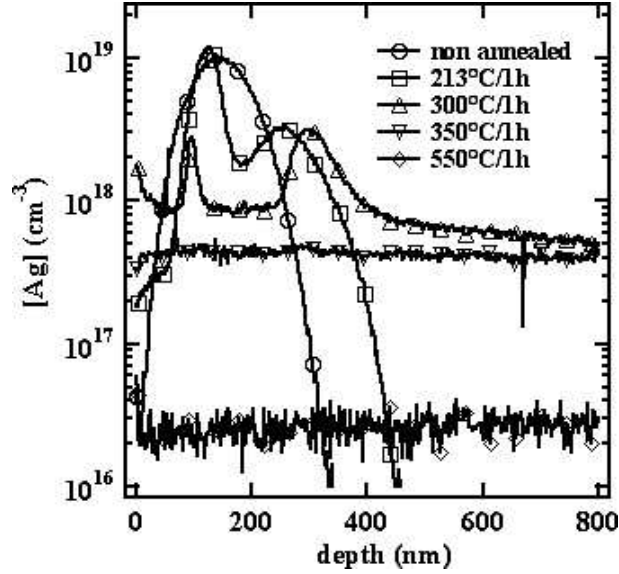


FIG. 5.1: Profil SIMS de ^{107}Ag après implantation à 480 keV, 10^{15} cm^{-2} et recuit pendant 1 h aux températures indiquées. Après un recuit à la $T_g = 550^\circ\text{C}$ du verre, la concentration moyenne d'argent est de 0,3 appm, contre 500 appm au maximum du profil d'implantation.

À notre connaissance, il n'y a pas de mesure directe de la diffusion de Ag^0 dans les verres silicates, vraisemblablement à cause de sa très faible solubilité dans ces derniers (i.e. il est probablement déjà sous forme d'agrégats à faible concentration). A ce propos, remarquons que la plupart des études proposant des évaluations du coefficient de diffusion de Ag^0 (e.g. [145, 67]) sont faites à partir d'ajustement de propriétés de croissance à des modèles standard (du type alliage binaire, chapitre 1). Comme ce travail montre que cette approche de la précipitation est incomplète, et notamment que la forme Ag^+ joue un rôle dans la germination/croissance, ces évaluations du coefficient de diffusion ne sont probablement pas correctes. Dans d'autres expériences [146], le coefficient de diffusion de Ag^0 annoncé est calculé en présence de précipitation, cette dernière altérant la mobilité apparente.

5.2 Mécanismes de germination après irradiation

Dans cette partie, nous montrons comment les mécanismes microscopiques de germination/croissance après irradiation font intervenir les électrons et les trous piégés créés lors de l'irradiation. Nous montrons que l'on peut suivre les premières étapes de formation de clusters d'argent et les corréler à l'évolution de la concentration des différents défauts. Pour cela nous effectuons un recuit de verres contenant de l'ordre de 100 appm d'argent préalablement irradiés par des γ (détails expérimentaux en partie 4.1 et 4.2).

5.2.1 Les verres photosensibles

La découverte de la possibilité de contrôler la croissance d'agrégats métalliques dans les verres par des irradiations par des photons remonte à une soixantaine d'années : elle est

l'oeuvre d'un certain nombre de chercheurs de Corning Glass Works (maintenant Corning) : Dalton [147, 148] dans le cas de verres au cuivre, Armistead [149] dans le cas de verres à l'argent (mais aussi indépendamment par Badger et Hummel [150]), et Stookey [151] dans le cas de verres dopés à l'or. Ces verres modifiés par exposition à la lumière sont logiquement appelés verres photosensibles. À la différence des verres utilisés dans notre étude, les verres photosensibles contiennent un réducteur Sb_2O_3 ainsi qu'un photosensibilisateur CeO_2 , le second permettant de réaliser les irradiations avec des photons très peu énergétiques (4 eV). La précipitation de clusters métalliques nécessite la réduction des ions Ag^+ présents initialement en solution dans le verre. Plusieurs mécanismes ont été suggérés.

Stookey [151] a proposé une première interprétation en termes de processus photographique (d'après ce qu'il était connu de ce dernier à son époque). Les photoélectrons induits par l'irradiation sont d'abord piégés dans le matériau (image latente), puis un recuit permet leur migration, d'où neutralisation des ions argent en atomes d'argent puis la germination/croissance de ces derniers. La nature des pièges à photoélectrons reste cependant obscure (piégeage sur les défauts du verre ? nature de ces pièges ? neutralisation dès l'irradiation ?). L'étude postérieure de Maurer [152], si elle a bien mis en évidence le contrôle de la densité d'agrégats par la fluence d'irradiation, n'a cependant pas permis de clarifier les premières étapes de la croissance (en particulier le moment où la réduction se produit). Il faut attendre Kreibig [153] et son examen attentif des spectres d'absorption pour mettre en évidence une faible neutralisation de l'argent (1 % de la concentration initiale en Ag^+) dès l'irradiation UV d'un verre photosensible, en contradiction avec le mécanisme de germination proposé par Stookey. La neutralisation au moment de l'irradiation est confirmée indépendamment par des expériences (antérieures !) de RPE dans des verres métaphosphates irradiés par des γ (Yokota, 1966 [154]), des verres silicates irradiés par des X (Zhitnikov, 1968 [155]) et par des γ (Imagawa, 1969 [156]). Néanmoins ces derniers auteurs se concentrent sur l'étude des caractéristiques RPE des centres observés et n'étudient pas les propriétés de précipitation. Kreibig propose que (i) la première étape de germination consiste en l'agrégation des argents neutralisés par l'irradiation, (ii) la croissance est ensuite assurée par la diffusion de Ag^+ vers les agrégats, Ag^+ étant neutralisé près de leur surface grâce aux réducteurs (As, Sb) inclus dans la composition. La germination serait donc homogène. Cependant Kreibig remarque que l'on observe une croissance des agrégats même lorsque les réducteurs sont absents de la composition, et ne parle pas du rôle des défauts d'irradiation ("color centers"). Notre travail a pour but de lever ces contradictions.

Dans cette partie, nous présentons une première description détaillée des étapes de la germination/croissance dans des verres soumis à irradiation γ . Nous montrerons, comme annoncé en partie 2.4 qu'il faut prendre en compte (i) les différentes valences de l'argent lors de sa croissance *et sa germination*, (ii) les interactions redox des espèces à l'argent avec la matrice et en particulier les défauts créés par l'irradiation (électrons et trous piégés). Nous finirons en montrant que les étapes de précipitation que l'on peut observer dans les verres photosensibles sont très analogues aux observations faites lors de la radiolyse de solutions contenant des Ag^+ . Ce dernier point renforce l'interprétation de nos expériences d'irradiation en termes de "processus photographique" et ouvre une perspective originale (partie 5.3) concernant la compréhension des effets d'irradiation ionique sur la croissance d'agrégats métalliques dans les verres.

5.2.2 Résultats expérimentaux

Pour étudier les effets d'irradiation, nous avons fabriqué un verre à base silicate (partie 4.1.1) dans lequel est dissoute une quantité d'argent de l'ordre de 100 *appm*. Aucun réducteur n'est introduit dans la composition afin d'isoler les effets redox de la seule composition de base du verre. Les irradiations γ ont été réalisées selon la procédure décrite en partie 4.2.5. L'effet de l'irradiation ainsi que celui des recuits ultérieurs ont été observés en RPE (partie 4.6) et en absorption optique (AO, partie 4.5.1). La concentration d'argent est choisie de sorte qu'il est nécessaire d'irradier avant recuit pour observer la précipitation. La figure 5.2 montre qu'il n'y a aucune précipitation lors du recuit du verre non irradié. *A contrario*, il y a précipitation lorsque le verre est préalablement irradié par des γ (figure 5.3).

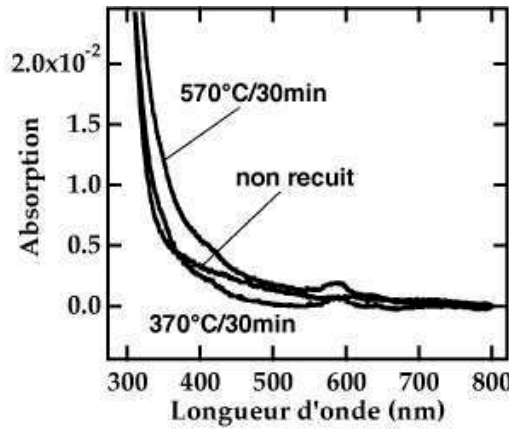


FIG. 5.2: Verre silicate dopé en argent à 65 *appm*, non irradié, recuit aux températures indiquées.

Observation de la neutralisation de l'argent par irradiation

Comme attendu [154, 155, 156], nos verres silicates dopés à l'argent et irradiés à la température de l'azote liquide présentent, en RPE, les pics caractéristiques de Ag^0 sous la forme d'un doublet de forme complexe (figure 5.4, recuits à 22 °C et 90 °C / 30 min). Une partie des photoélectrons sert donc à réduire l'ion argent selon :



À $T = 120\text{ K}$, on observe un signal non dédoublé à la même position que le doublet d'argent. À cette température, les relaxations structurales sont très lentes et l'argent est probablement resté dans sa configuration ionique.

Nous savons par ailleurs (partie 3.4) que les charges (photoélectrons et phototrous) créées par l'interaction de l'électron Compton avec la matrice peuvent aussi se piéger sur les défauts du réseau vitreux, ce que nous avons observé aussi bien en RPE qu'en absorption optique (AO). Les NBOHC sont responsables du signal RPE très intense à $g = 2,0097$ et $g = 2,0036$ (figure 5.4 et surtout 5.5). On observe aussi un signal attribué à des électrons piégés ($g = 1,964$). Par contre E' et POR ne sont pas en nombre suffisant pour être observés par cette méthode.

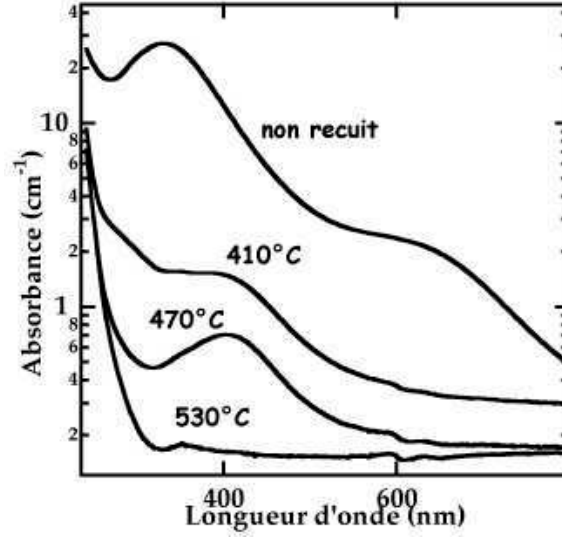


FIG. 5.3: Absorption optique d'un verre dopé en argent à 118 appm, irradié par des γ à 21 kGy à température ambiante et recuit 30 min aux températures indiquées (échelle logarithmique pour l'absorbance).

En AO, le spectre est constitué de bandes d'absorption qui se chevauchent (figure 5.6 (b)). Afin d'isoler la composante d'absorption de Ag^0 , nous avons d'abord irradié un verre de même composition ne contenant pas de Ag^+ initialement (figure 5.6 (a)). Son spectre d'AO est décomposable en gaussiennes dont les différents paramètres sont donnés dans le tableau 5.1. Les pics trouvés sont proches de ceux trouvés par Sheng dans un verre analogue [106]. On observe des trous piégés sous forme de NBOHC (1,98 et 2,79 eV) et POR (pics vers 5,35 eV) ainsi que des électrons piégés (4,1 eV ; de structure non caractérisée). Les E' ne sont pas visibles dans ces expériences car ils absorbent vers 7 eV et nécessitent donc des expériences VUV. Les verres silicates utilisés ici contiennent un grand nombre d'atomes d'oxygène non pontants (présence de modificateurs de réseau, partie 2.1.3), qui sont des défauts du réseau propices à la formation de NBOHC par piégeage de trou (processus extrinsèque). Nous vérifions que ce défaut domine effectivement le spectre RPE (figure 5.5). La nature des trous piégés observés dans nos expériences de RPE et d'AO est bien identifiée : NBOHC, POR. Ce n'est pas le cas des électrons piégés : le pic RPE à $g = 1,964$ (figure 5.5) et l'AO à 4,1 eV (figure 5.6) sont associés à des électrons piégés mais de structure inconnue, le centre E' n'est pas en concentration suffisante pour être visible en RPE (figure 5.5). Les électrons peuvent aussi se piéger sur des clusters d'alcalins, ce dernier étant Na^+ dans notre verre (Griscom [119], partie 3.4.2).

Après irradiation du verre contenant de l'argent à une concentration de l'ordre de 17 appm, nous observons (figure 5.6(b)) l'apparition d'un pic supplémentaire d'absorption à 3,6 eV ($\lambda = 345$ nm). Les paramètres de ce nouveau pic d'absorption ont été déterminés par ajustement multigaussien de l'absorption (tableau 5.2), en reprenant les valeurs des positions et largeurs (mais pas les intensités) des pics de défauts du verre non dopé (tableau 5.1) et en laissant par contre libres les trois paramètres du nouveau pic. Nous attribuons ce pic à Ag^0 sur la base de l'observation simultanée de ce centre en RPE. La position du pic d'absorption est en bon accord avec celles trouvées dans la littérature pour Ag^0 libre [157] et

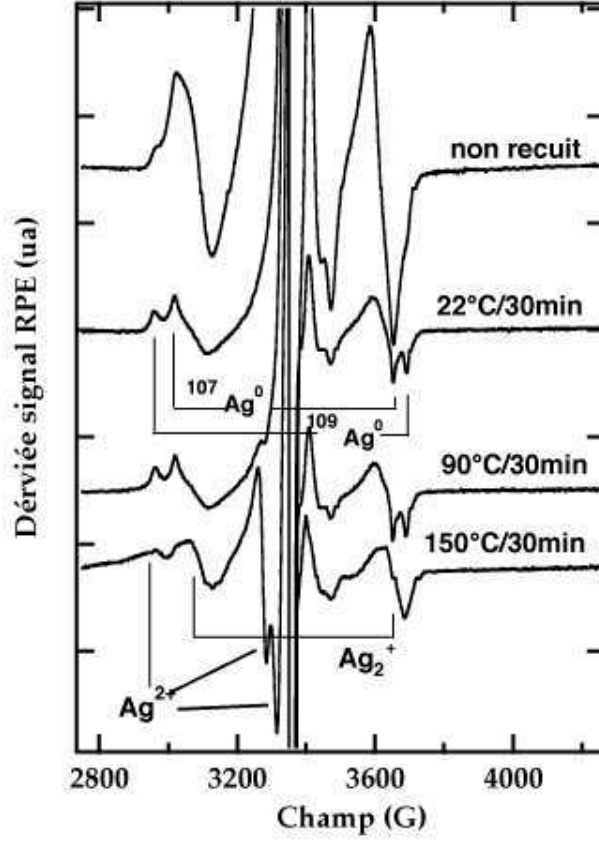


FIG. 5.4: Spectre RPE d'un verre silicate dopé à l'argent (130 appm), irradié par des γ à une dose de 15 kGy, et recuit à différentes températures (spectres enregistrés à 120 K). Voir le texte pour les détails de l'identification des différentes contributions.

Position (eV)	Largeur (eV)	Intensité (cm^{-1})
1,98	0,3	1,01
2,79	0,65	2,13
4,1	1	2,44
5,35	0,6	4,11

TAB. 5.1: Caractéristiques des pics de la décomposition du spectre d'absorption du verre non dopé irradié à température ambiante (40 kGy).

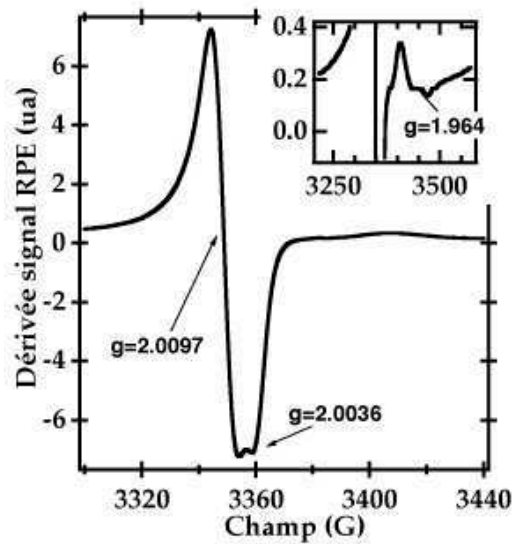


FIG. 5.5: Spectre RPE des défauts d'un échantillon irradié par des γ à 15 kGy (zoom en haut à droite, spectres enregistrés à 120 K).

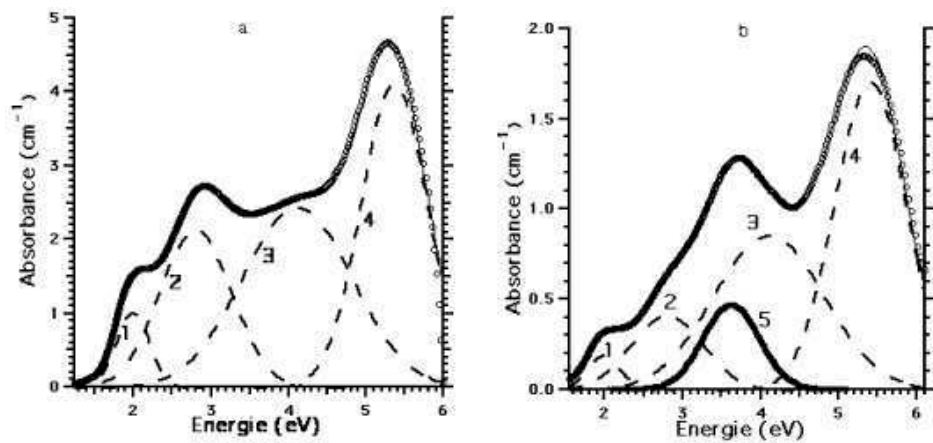


FIG. 5.6: Décomposition du spectre optique d'un verre irradié par des γ à 40 kGy : (a) sans argent, (b) dopé par 17 appm atomique d'argent. Accord entre la courbe expérimentale (cercles) et la somme (trait fin) des contributions des différents défauts (pointillés)

Position (eV)	Largeur (eV)	Intensité (cm ⁻¹)
1,98	0,3	0,19
2,79	0,65	0,41
3,63	0,5	0,47
4,1	1	0,86
5,4	0,65	1,7

TAB. 5.2: *Caractéristiques des pics de la décomposition du spectre d'absorption du verre dopé argent 17 appm atomique, irradié à température ambiante (40 kGy).*

Ag^0 dans l'eau [158]. L'absorption de Ag^0 dépend en principe de la polarité du milieu et du type de ligand qui le complexe. Dans les verres d'oxyde, Ag^0 est coordonné comme dans l'eau par des atomes d'oxygène [159], ce qui peut expliquer la proximité de leur longueur d'onde d'absorption. L'identification conjointe de Ag^0 en RPE et en AO confirme la conclusion de Kreibig [153] selon laquelle l'irradiation induit la neutralisation d'une partie de Ag^+ dissous dans le verre.

Lorsque l'argent est ajouté au verre sous forme de Ag^+ , sa neutralisation par l'irradiation montre qu'il joue un rôle de piège à électrons. Nous remarquons aussi que les intensités de pics d'absorption des défauts de la matrice (figure 5.6) sont deux à cinq fois moins intenses dans le verre dopé à l'argent (tableau 5.2) que dans le non dopé (tableau 5.1) : la présence de l'argent favorise donc la recombinaison des électrons *et des trous* créés par l'irradiation. En effet, d'atome Ag^0 formé par piégeage d'un électron peut alors jouer le rôle de piège à trou selon la réaction :



Afin d'expliquer pourquoi la concentration finale de pièges à électrons de la matrice diminue aussi, on peut envisager la suite de réactions du type :



Ce rôle de centre de recombinaison de l'argent, élément à valence multiple, est connu de longue date [160], mais pas dans la perspective présente de croissance d'agrégats dans les verres. Ces recombinaisons peuvent se produire dans la trace de l'électron Compton, lorsque les électrons et les trous ne sont pas encore localisés, et plus tard par diffusion des électrons et trous piégés (et donc plus lentement). Nos observations montrent qu'il est nécessaire de prendre en compte les réactions redox entre les espèces à l'argent et les autres défauts d'irradiation, dès les premières étapes de l'irradiation (ce que Kreibig et ses prédécesseurs avaient négligé).

Nous avons vérifié que la formation de ces défauts d'irradiation est un processus extrinsèque (partie 3.4.2) en étudiant leur taux de création en fonction de la dose en absorption optique (figure 5.7). L'évolution de la concentration de défauts créés en fonction de la dose est bien ajustée par une loi du type (3.44) correspondant à l'activation de défauts préexistants (au sens de déviation par rapport à la structure CRN de SiO_2) par l'irradiation. Par ajustement de nos données expérimentales avec l'équation (3.44), on trouve $1/\rho \approx 7 \text{ kGy}$. Sachant que $1 \text{ Gy} = 5 \times 10^{10}$ interactions γ par cm^3 de matériau, le volume efficace de création des défauts est d'environ 10^{-15} cm^3 , comparable au volume de la trace de l'électron

Compton calculé par Cooper [161] : 10^{-14} cm^3 . $1/\rho$ représente une dose critique à partir de laquelle il y a recouvrement des traces et donc saturation de la création de défauts d'irradiation.

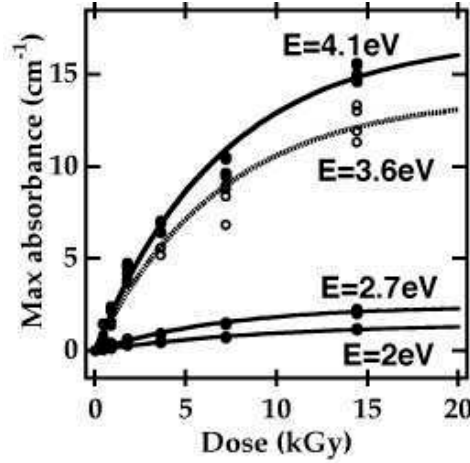


FIG. 5.7: *Maximum d'absorption optique des différents pics de défauts d'échantillons dopés en argent irradiés par des γ à différentes doses (symboles). Les courbes sont les ajustements par la fonction (Poisson) donnée par Galeener [120] : $A = A_0(1 - e^{-\rho D})$ pour la formation de défauts par processus extrinsèques.*

Estimons maintenant avec quelle efficacité Ag^+ est neutralisé dans le verre. Nous faisons ici l'hypothèse que le coefficient d'extinction de Ag^0 dans un verre silicate est similaire à celui dans l'eau ($17000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [158]), hypothèse justifiée par les considérations ci-dessus sur l'analogie de son environnement et la proximité des raies d'absorption dans ces deux milieux. Prenons le cas d'un verre dopé à 118 *appm* atomique irradié à 21 *kGy* (figure 5.8). D'après la figure 5.7, la concentration de Ag^0 est presque à saturation pour cette fluence. Par décomposition multigaussienne de l'absorption, on trouve une intensité de 15 cm^{-1} pour le pic de Ag^0 , soit une concentration de $10^{17} \text{ Ag}^0 \text{ cm}^{-3}$. La concentration initiale en Ag^+ étant de $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, environ 10 % de l'argent a été neutralisé. Cette irradiation ayant été faite à température ambiante, et le spectre d'absorption ayant été enregistré quelques jours après, il est probable qu'une partie de Ag^0 a disparu par recombinaison avec des trous piégés dans la matrice : on n'observe pas ici tous les Ag^0 créés par irradiation. En première approximation, nous concluons néanmoins que la neutralisation de l'argent est quasi-totale dans la trace de l'électron Compton.

Observation des premières étapes de la précipitation

Nous décrivons les premières étapes de la précipitation de l'argent neutralisé par recuit d'un verre dopé ($[Ag^+] = 118 \text{ appm}$) irradié par des γ (21 *kGy*, température ambiante) à des températures entre 90 et 370 °C. Nous identifions d'abord les espèces formées avant de corréler leur évolution à celle de la concentration des différents défauts d'irradiation observables.

Pour des recuits à des températures de 150 °C, on observe en RPE (figure 5.4) la disparition du signal de Ag^0 et l'apparition d'un doublet de facteur *g* plus faible (donc décalé

vers les champs élevés). Ce signal est bien identifié dans la littérature [162, 163, 164] comme provenant de Ag_2^+ ($g = 1,994$; $A = 780 \text{ MHz} = 279 \text{ G}$). L'argent neutre a donc réagi avec un ion argent [162, 164] selon :



En AO, le pic d'absorption se décale vers le bleu de 345 nm à 310 nm avec un épaulement vers 280 nm (figure 5.8). Nous attribuons donc le pic d'absorption à 310 nm à la formation de Ag_2^+ . Ce décalage du pic d'absorption associé au passage de Ag^0 à Ag_2^+ est tout à fait analogue à ce qui est observé lors de la radiolyse de solution aqueuse contenant Ag^+ [158] où le pic d'absorption de Ag_2^+ est aussi centré à 310 nm . La diminution concomitante de ce signal en RPE et du pic à 310 nm en AO avec l'augmentation de la température du recuit est une confirmation supplémentaire de cette attribution.

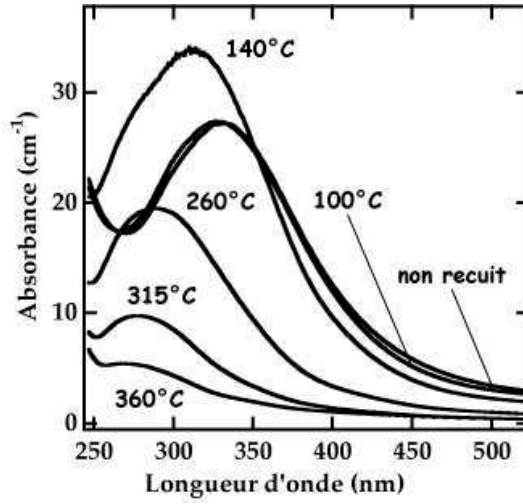


FIG. 5.8: Absorption optique d'un verre dopé en argent à 118 appm, irradié par des γ à 21 kGy et recuit 30 minutes aux températures indiquées.

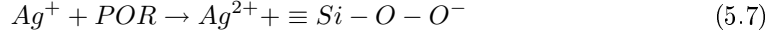
g_{\parallel}	2,28
g_{\perp}	2,04
$A_{\perp} \text{ (G)}$	30
Δg_{\parallel}	$\approx 0,06$
Δg_{\perp}	$\approx 0,015$

TAB. 5.3: Paramètres du pic RPE de Ag^{2+}

Après le recuit à 150°C , on observe aussi un signal RPE (figure 5.4) vers $g = 2,04$ qui est attribué à Ag^{2+} [165, 164]. Ce pic présente une anisotropie uniaxiale du facteur g . Le signal vers $g = 2,28$ correspond au g_{\parallel} et les deux pics vers $g = 2,05$ correspondent à g_{\perp} . Ce dernier pic est dédoublé par couplage hyperfin³. Les paramètres du pic RPE de Ag^{2+} sont résumés dans le tableau 5.3. On observe ainsi expérimentalement la réaction (5.3), prédite

³On ne peut cependant pas dire s'il y a anisotropie du couplage hyperfin car on ne voit pas ce couplage sur la composante parallèle qui est très large.

ci-dessus, entre Ag^+ et les trous créés par l'irradiation puis piégés sur le réseau sous forme de POR ou de NBOHC :



Cette interaction entre les espèces à l'argent et les défauts d'irradiation de la matrice est confirmée en figure 5.9, où la quantité des différents défauts observés en RPE est tracée en fonction de la température de recuit d'un verre dopé à l'argent à 130 *appm* et irradié à 15 *kGy* à l'azote liquide. Cette quantité, déterminée en intégrant le signal RPE (partie 4.6.3) des spectres montrés en figure 5.4, est proportionnelle à la concentration du défaut.

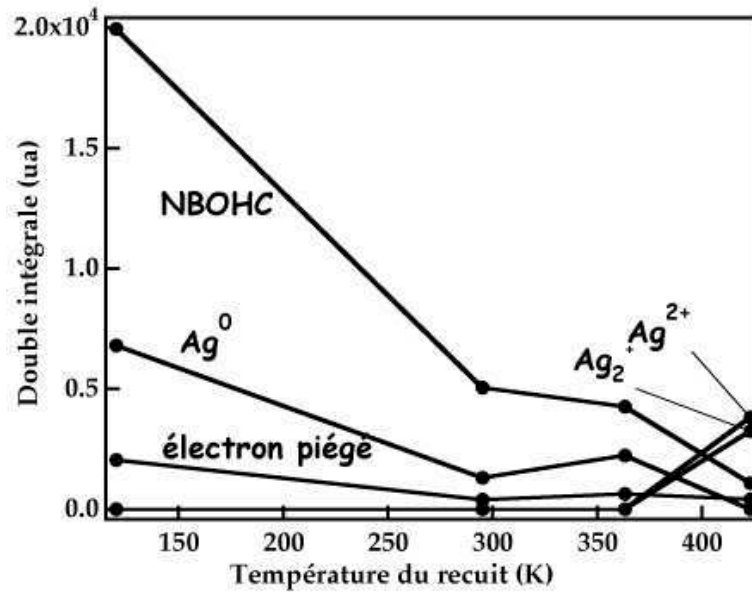


FIG. 5.9: Intégrale des différents signaux RPE en fonction de la température de recuit (durée 30 min)

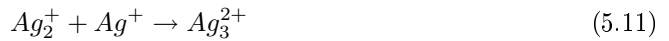
Entre 120 *K* et l'ambiante (295 *K*), la concentration de tous les défauts observables, électrons piégés (Ag^0 , électron piégé) et trous piégés (NBOHC) diminue. Il y a recombinaison électron-trou par l'intermédiaire de réactions du type :



Entre 90 °C (360 *K*) et 150 °C (420 *K*), on observe une diminution des quantités de NBOHC et de Ag^0 corrélée à une augmentation, dans des proportions comparables, de Ag^{2+} et de Ag_2^{2+} , ce qui confirme la vraisemblance des réactions (5.6) et (5.5). Les NBOHC, produits en très grand nombre lors de l'irradiation γ , paraissent donc avoir un rôle crucial dans l'évolution de l'argent du fait de leur caractère oxydant (équations 5.9 et 5.5).

Pour des températures de recuit supérieures à 150 °C, on n'observe pas de nouveaux centres paramagnétiques en RPE et le signal disparaît totalement vers 310 °C. Les éventuels

centres contenant de l'argent sont soit en nombre insuffisant soit non paramagnétiques. Par contre, on observe en AO un décalage de l'absorption vers 280 nm lorsque la température est comprise entre 260 et 360 °C (figure 5.8). Pour ces températures, la RPE montre que la majorité des défauts du verre (notamment NBOHC) ont été recuits, ils ne sont donc pas responsables de l'AO observée. En solution aqueuse, l'espèce Ag_4^{2+} formée par réaction de deux Ag_2^+ est responsable d'un massif d'absorption à 280 nm [158]. Cette réaction est néanmoins très peu probable dans nos verres car la mobilité des espèces est très fortement contrainte stériquement : Ag_2^+ diffuse probablement moins vite que Ag^0 et Ag^+ . Les réactions possibles sont plutôt :



Nous proposons donc que le pic d'absorption optique centré à 280 nm soit attribué à Ag_3^+ ou à Ag_3^{2+} .

La précipitation

Lorsque la température de recuit augmente encore, on observe directement l'apparition du pic plasmon à 400 nm (figure 5.3). Les excitations collectives d'électrons apparaissent pour des agrégats contenant plus de 6 atomes d'argent [166], mais la résonance est proche de sa valeur prédite par Mie à partir de tailles bien supérieures (quelques dizaines d'atomes) [167]. Nous n'observons cependant aucun signal d'absorption supplémentaire entre l'absorption à 280 nm et la résonance plasmon à 400 nm. En utilisant l'équation B.38 à la page 215, on évalue la taille moyenne (diamètre) des précipités à environ 1 – 2 nm. La quantité d'argent précipitée (partie B.2.5) est de l'ordre de $4 \times 10^{16} \text{ Ag.cm}^{-3}$, soit environ 1 % de la concentration totale d'argent, et seulement 10 % de la quantité neutralisée se retrouve sous forme précipitée. 90 % de l'argent neutralisé a donc été réoxydé durant le recuit (voire la diminution de la quantité d'argent réduit en figure 5.9), probablement par réaction avec les trous piégés dans le verre pendant l'irradiation (réactions du type (5.9)).

Enfin, si on recuit l'échantillon à des températures supérieures à T_g on observe la redissolution des agrégats. À ces températures tous les défauts d'irradiation ont été recuits : c'est donc ici la composition du verre qui impose des conditions oxydantes à l'argent. En effet le verre a été fabriqué de telle manière que l'argent ne précipite pas par simple recuit (figure 5.2), c'est-à-dire que l'état thermodynamiquement stable de l'argent dans ce verre est Ag^+ . Dans le cas de verres photosensibles [151, 152, 153], les conditions redox sont modifiées par la présence de réducteurs dans la composition, ce qui empêche la redissolution des agrégats formés. L'irradiation sert uniquement dans ce dernier cas à modifier les conditions de germination des agrégats. En l'absence de réducteurs, dans les verres utilisés dans ce travail, l'irradiation est aussi déterminante (via les défauts, en particulier réducteurs, qu'elle induit dans la matrice) durant l'étape de croissance.

Stabilité à température ambiante des espèces à l'argent

L'irradiation par des rayons γ a donc dans un premier temps neutralisé environ 10 % de l'argent du verre. Puis l'augmentation de la température a permis à Ag^0 et Ag^+ de diffuser pour donner naissance par agrégations successives à des molécules plus stables, puis des agrégats. Nous montrons ici que ces molécules d'argent formées dans le verre sont de plus en plus stables à température ambiante à mesure que leur nucléarité augmente. Des échantillons de verre contenant 118 appm d'argent irradié par des γ à 21 kGy à température

ambiante ont été recuits à 100 °C (l'argent est alors majoritairement sous forme Ag^0) et à 140 °C (les espèces sont Ag_2^+ et Ag_3^+/Ag_3^{2+}). Puis nous avons comparé l'absorption optique de ces échantillons juste après le recuit et après 11 mois à température ambiante (figure 5.10). Pour l'échantillon qui a été recuit à 100 °C pendant 30 minutes (figure 5.10(a)) les atomes de Ag^0 présents juste après le recuit ont presque totalement disparu, alors que dans le cas du recuit à 140 °C la concentration de Ag_2^+ a diminué mais celle de Ag_3^+/Ag_3^{2+} a peu évolué. On a donc l'ordre de stabilité suivant :

$$Ag^0 < Ag_2^+ < Ag_3^+/Ag_3^{2+} < \dots < Ag_n \quad (5.12)$$

Ce résultat souligne l'importance de l'histoire thermique du verre irradié sur la croissance d'agrégats qui en résulte. Autrement dit, *la quantité neutralisée par l'irradiation ne détermine pas complètement la densité finale d'agrégat.*

Par ailleurs, nous mettons en évidence ici une "taille critique" d'agrégats : en dessous de 3 atomes d'argent, les clusters sont instables vis-à-vis de l'oxydation par les défauts de la matrice, à l'inverse des clusters de taille supérieure. En termes de photographie, on dirait que l'image latente formée à 100 °C / 30 min n'est pas stable, à la différence de celle formée à 140 °C / 30 min, le seuil étant fixé par le potentiel redox du développeur (ou révélateur) contenu dans l'émulsion photographique. Cette analogie entre la photographie et la croissance d'agrégats d'argent dans les verres sera développée lors de la discussion.

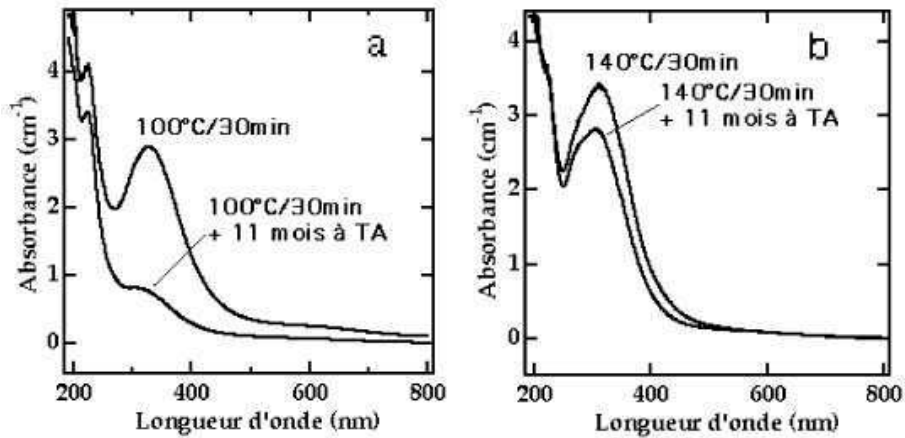


FIG. 5.10: Évolution à température ambiante des spectres d'absorption optique de verres silicates dopés en argent à 118 appm, irradiés γ à une dose de 21 kGy et recuits (a) 100 °C / 30 min et (b) 140 °C / 30 min.

5.2.3 Discussion

Les données expérimentales présentées ci-dessus constituent une étude plus détaillée que ce qui avait été réalisé jusque-là des mécanismes microscopiques de la croissance d'agrégats d'argent dans les verres irradiés par des photons. Nous avons décrit les premières étapes de la croissance d'agrégats dans ce milieu.

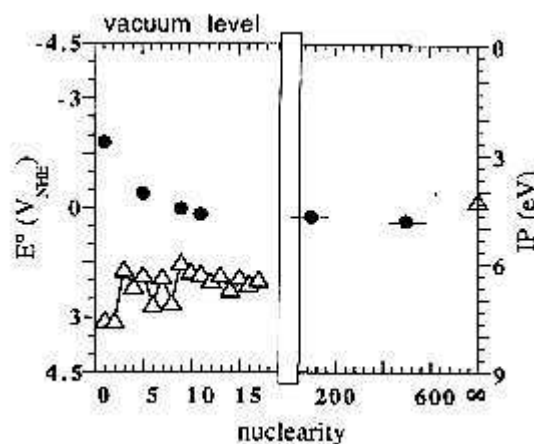


FIG. 5.11: Les triangles représentent la variation de l'énergie de première ionisation dans le vide en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat, les ronds celle du potentiel redox. D'après [158].

Stabilité des agrégats d'argent

Le résultat de nos expériences montre de grandes similitudes avec le cas de la radiolyse de solutions contenant initialement Ag^+ [158], qui est un domaine fructueux de recherche depuis 30 ans, avec des implications récentes en terme d'applications, comme par exemple l'amélioration du rendement du processus photographique [168]. Ces systèmes, contenant initialement Ag^+ , sont étudiés par des méthodes impulsionnelles (*ns*) du fait de la grande mobilité des espèces en solution. Ils sont par exemple irradiés par des paquets d'électrons énergétiques ($0,5 - 1 \text{ MeV}$) et l'évolution en fonction du temps des différentes espèces est observée par absorption optique dès la fin de l'impulsion. L'interprétation des expériences menées dans ces systèmes repose sur l'idée que, dans le régime de petites tailles, la stabilité des agrégats est très dépendante des échanges de charges (avec par exemple des oscillations du potentiel d'ionisation suivant que le nombre d'atomes de l'agrégat est pair ou impair, voir par exemple la figure 5.11). En solution aqueuse, le caractère donneur d'électron des agrégats diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes d'argent : $E^0(Ag^+/Ag^0)(eau) = -1,8V_{NHE}$ pour atteindre $+0.5 V_{NHE}$ dans la limite des gros agrégats (figure 5.11). La différence entre l'énergie de première ionisation et l'énergie libre de la réaction d'échange d'électron (proportionnelle au potentiel redox E^0) varie en $1/R$, selon une évaluation théorique de la contribution de l'énergie de solvation du milieu environnant [169]. Il est en effet de plus en plus facile pour le milieu environnant de solvater la charge d'un agrégat quand la taille de ce dernier augmente.

Les différences de stabilité des espèces moléculaires de l'argent observées dans les verres (partie 5.2.2, p. 104) sont dans le même sens que pour les mêmes espèces en solution aqueuse. Compte tenu des analogies des différentes étapes de la précipitation des agrégats dans ces deux milieux, nous admettons que le potentiel redox des agrégats dans les verres a une variation similaire à celle dans l'eau. Ce terme n'est jamais pris en compte dans les théories décrivant la croissance, lorsqu'elles évaluent l'énergie libre de l'agrégat en fonction de sa taille, il interviendra fortement lors de la germination (parler de germination hétérogène ou homogène a-t-il encore un sens?), mais aussi lors de la croissance (voir ci-dessous).

Effets redox des défauts d'irradiation

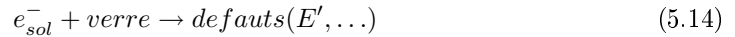
Un rayonnement ionisant induit dans la matière la formation d'électrons et de trous énergétiques qui vont progressivement se localiser au fur et à mesure qu'ils perdent leur énergie par interactions avec les électrons et les vibrations du milieu.

Rappelons tout d'abord quelques résultats concernant l'irradiation de solution aqueuse contenant de l'argent, situation très proche de la photographie classique. La première espèce transitoire formée est l'électron solvaté, très réducteur ($E^0(H_2O/e_{aq}^-) = -2,87 V_{NHE}$). Ce dernier disparaît ensuite par réaction avec certains sites du milieu pour former des produits secondaires très réactifs (radicaux libres). Les conditions redox dans lesquelles se déroule la croissance des agrégats sont donc fixées par la nature des espèces produites par piégeage des trous et des électrons. L'opération de développement de l'image, au sens où l'entend la photographie, consistera ainsi à introduire dans la solution (ou à mettre en contact l'émulsion photographique) une molécule donneuse d'électron (développeur ou révélateur). Tous les agrégats dont le potentiel redox sera supérieur à celui du révélateur pourront croître selon la séquence : agrégation de Ag^+ / réduction par le révélateur. Par ailleurs, les agrégats de taille sous critique seront oxydés jusqu'à dissolution [170]. Suivant la valeur du potentiel redox du révélateur, le nombre critique d'atomes d'argent est de l'ordre de 2 à 5. Remarquons ici que cette taille critique de clusters d'argent n'a rien à voir avec la taille critique au sens de la théorie classique de la germination issue de l'équation (1.12). Dans ce dernier cas, elle est le résultat de la compétition entre l'énergie de surface et l'énergie de volume de l'agrégat, alors que celle dont nous parlons ici provient de phénomènes redox entre les agrégats et le milieu environnant.

Nous avons remarqué en partie 5.2.2 (i) la similitude très forte des premières étapes de l'agrégation de l'argent dans nos verres irradiés et celles dans les solutions aqueuses (nature des espèces formées, réactions). Par ailleurs, (ii) les effets primaires de l'irradiation sont aussi identiques : la solvation des électrons produits par irradiation de verres d'oxyde est clairement mise en évidence par Barkatt [171, 172] dans le cas d'un verre métaphosphate (absorption dans le rouge, 700 nm). La couleur bleue de nos échantillons irradiés à 77 K s'interprète ainsi qualitativement comme la présence d'électrons solvatés dans nos verres silicates.



L'analogie de nos expériences d'irradiation de verres silicates dopés à l'argent avec celles d'irradiation de solutions aqueuses met en valeur le rôle des défauts d'irradiation dans la modification des conditions redox qui règnent au sein d'un verre irradié. Dans un verre, les électrons et les trous se piègent selon les réactions du type :



Les électrons piégés sur le réseau seront de bons réducteurs et les trous de bons oxydants. La figure 5.12 schématise ce que pourrait être l'échelle des potentiels redox dans un verre silicate irradié, en tenant compte des remarques faites dans la section précédente sur la variation du potentiel redox des agrégats avec leur taille.

L'ensemble des défauts d'irradiation du verre fixe un potentiel redox moyen, autrement dit ils jouent le rôle de révélateur lors de la croissance des agrégats (dans un sens élargi par rapport à celui couramment utilisé en photographie, dans la mesure où les défauts d'irradiation sont non seulement des électrons mais aussi des trous piégés). L'existence d'un potentiel redox moyen permet de rendre compte d'un certain nombre d'observations. La taille

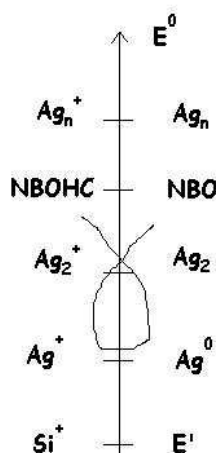


FIG. 5.12: Diagramme de potentiels redox (E_0) des espèces présentes dans le verre.

critique observée en partie 5.2.2 (p. 104) en est la manifestation la plus évidente, en stricte analogie avec l'étape de développement en photographie classique : les agrégats de taille inférieur à 3-4 atomes sont instables vis-à-vis de leur oxydation par le milieu environnant, les agrégats de taille supérieure étant par contre stables. Par ailleurs, le potentiel redox moyen dépend de la composition du verre : par exemple, l'addition d'oxydes de *As* ou de *Sb* dans les verres photosensibles permet d'obtenir des conditions plus réductrices qu'avec la composition du verre de base. Dans le cas d'irradiation par des γ , la grande quantité de NBOHC induite par l'irradiation conduit à une diminution du nombre d'atomes d'argent sous forme neutre au fur et à mesure du recuit. Nous montrerons *a contrario* que l'irradiation par des ions prépare le verre dans des conditions plus réductrices, à travers une proportion plus importante de E' (voir ensuite la partie 5.3).

Lien entre neutralisation par l'irradiation et caractéristique de germination

Dans les verres photosensibles, les auteurs ont souvent conclu, sur la base de l'étude de la densité d'agrégats en fonction de la dose d'irradiation, que l'étape de germination consistait en l'agrégation des atomes Ag^0 neutralisés par l'irradiation [153, 152]. (i) En observant que les premières étapes de la croissance font intervenir des espèces telles que Ag_2^+ ou Ag_3^+/Ag_3^{2+} , nous montrons que Ag^+ intervient aussi dans la germination. Par ailleurs, (ii) nous avons aussi observé la réoxydation de Ag^0 par des trous piégés dans la matrice (réaction (5.9)). De manière analogue il est probable que Ag^+ puisse dans le même temps être réduit par des électrons piégés. Ces deux points sont résumés graphiquement en figure 5.13. Pour ces deux raisons, le lien entre la quantité de Ag^+ neutralisé par l'irradiation et la densité de germes (déduite de la densité de précipités après croissance) est *très* indirect.

Une modélisation correcte de la germination / croissance, telle que celle esquissée dans la section suivante, nécessite alors (i) la prise en compte de l'ensemble des réactions de recombinaison entre les électrons et les trous piégés (Ag^0 faisant partie de cette dernière catégorie, entre autres...), ainsi que (ii) des réactions d'agrégation où interviennent à la fois Ag^0 et Ag^+ . C'est là une tâche très difficile à achever au regard des connaissances actuelles de la nature et des mécanismes de recombinaison des défauts dans les verres, ainsi que des théo-

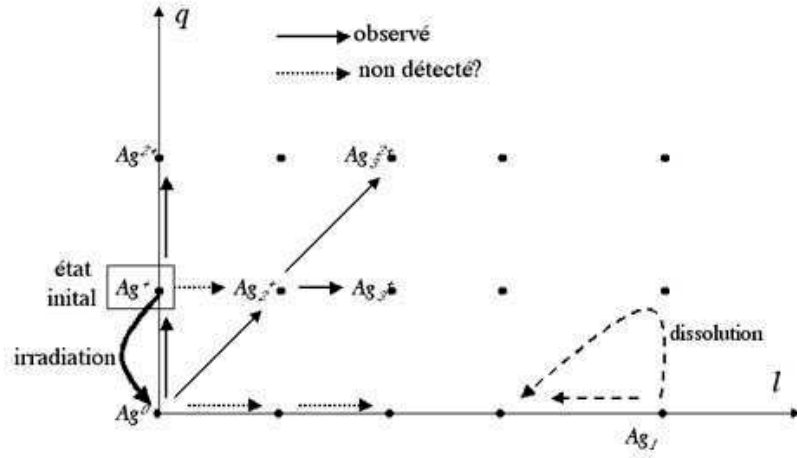


FIG. 5.13: L'irradiation du verre initial conduit à la neutralisation d'une partie de Ag^+ en Ag^0 . Nous avons observé dans ce travail les premières étapes de la précipitation.

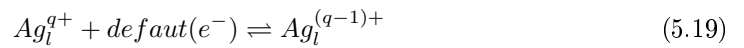
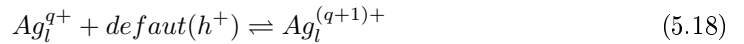
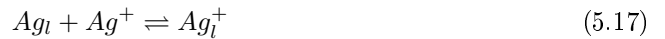
ries de la croissance. Nous nous contenterons d'en poser quelques jalons, selon l'approche statistique de la précipitation faite par Binder [29].

Perspectives sur le traitement théorique de la germination/croissance dans ces systèmes

Lors de la croissance, il faut tenir compte des différentes valences de l'argent dans le processus de germination et de croissance (Ag_0 , Ag^+ , Ag^{2+}) ainsi que des effets redox des défauts. Les réactions seront donc du type :



comme attendu par une vision classique de la germination/croissance telle que développée au chapitre 1. Mais seront aussi possibles des réactions telles que :



Si on ne prend en compte que la première réaction (5.16), la germination/croissance est décrite de manière statistique par le modèle de gouttes de Vollmer [21] et Becker et Döring [22]. Une seule "coordonnée" (le nombre l d'atomes d'argent) suffit pour décrire l'évolution du système. On obtient les équations d'évolution de la population $n_l(t)$ d'agrégats de taille l en prenant en compte tous les chemins de destruction ou de formation (figure 5.14) :

$$\frac{dn_l(t)}{dt} = C_{l-1}n_{l-1}(t) - C_l n_l(t) + E_{l+1}n_{l+1}(t) - E_l n_l(t) \quad (l > 1) \quad (5.20)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -C_1 n_1(t) + E_2 n_2(t) \quad (5.21)$$

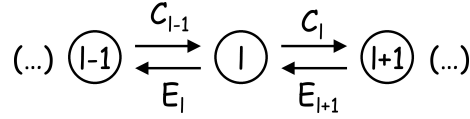


FIG. 5.14: Schéma illustrant les différents chemins de formation d'un agrégat de taille l à partir des agrégats de taille $l-1$ ou $l+1$.

où C_l et E_l sont les taux de croissance et d'évaporation d'un atome sur un agrégat de taille l . A l'équilibre thermodynamique, on peut écrire la condition de bilan détaillé (qui est la traduction statistique de la loi d'action de masse) :

$$C_l n_l^{eq} = E_{l+1} n_{l+1}^{eq} = W(l, 1) \quad (5.22)$$

Les taux de croissance et d'évaporation dans l'équation (5.20) et (5.21) peuvent donc être remplacés par la combinaison d'un unique taux de transition $W(l, 1)$. D'autre part, les concentrations d'agrégats à l'équilibre obéissent à une statistique de Boltzmann :

$$n_l^{eq} = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_l}{k_B T}\right) \quad (5.23)$$

avec ΔF_l l'énergie libre de formation d'un agrégat de taille l .

L'équation (5.20) s'écrit alors :

$$\frac{dn_l(t)}{dt} = W(l-1, 1) \left(\frac{n_{l-1}(t)}{n_{l-1}^{eq}} - \frac{n_l(t)}{n_l^{eq}} \right) + W(l, 1) \left(\frac{n_{l+1}(t)}{n_{l+1}^{eq}} - \frac{n_l(t)}{n_l^{eq}} \right) \quad (5.24)$$

En faisant un développement limité autour de l dans (5.24), on obtient une équation qui exprime la conservation dans l'espace des tailles d'agrégats :

$$\boxed{\frac{dn_l(t)}{dt} + \frac{d}{dl} J_l = 0} \quad (5.25)$$

où le "courant de clusters" peut s'écrire :

$$J_l = W(l, 1) \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{n_l(t)}{n_l^{eq}} \right) \quad (5.26)$$

L'énergie libre que l'on introduit dans ce modèle est celle classiquement calculée en ne tenant compte que des contributions d'énergie de surface et de volume (équation (1.12)).

La prise en compte des effets redox dans la croissance altère la présentation de la croissance comme suit. Un agrégat est maintenant décrit par non seulement le nombre d'argent qu'il contient l mais aussi sa charge q . La figure 5.15 présente l'analogie de la figure 5.14, mais en tenant compte des réactions du type (5.17), (5.18) et (5.19). La croissance des agrégats doit maintenant se décrire dans un espace à deux dimensions (l, q) . L'équation d'évolution de la population $n_{l,q}$ des agrégats de taille l et de charge q s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{l,q}(t)}{dt} = & -c_{l,q}^+ n_{l,q} + c_{l-1,q}^+ n_{l-1,q} + c_{l,q}^- n_{l+1,q} + c_{l-1,q}^- n_{l,q} \\ & -d_{l,q}^+ n_{l,q} + d_{l,q-1}^+ n_{l,q-1} + d_{l,q}^- n_{l,q+1} + d_{l,q-1}^- n_{l,q} \\ & -r_{l,q}^+ n_{l,q} + r_{l-1,q-1}^+ n_{l-1,q-1} + d_{l,q}^- n_{l+1,q+1} + d_{l-1,q-1}^- n_{l,q} \end{aligned} \quad (5.27)$$

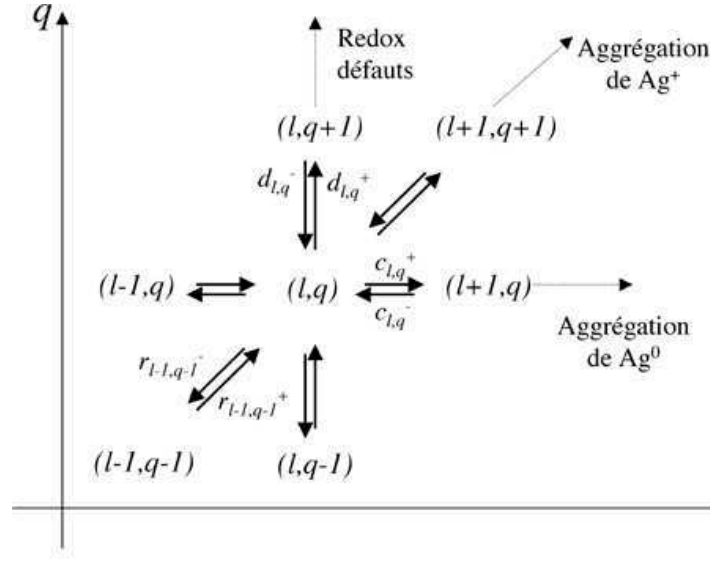


FIG. 5.15: Illustration des différents chemins de formation d'un agrégat de taille l et de charge q suivant les trois chemins possibles : réaction rédox avec les défauts de la matrice, agrégation de Ag^0 ou agrégation de Ag^+ .

Comme dans la cas de l'agrégation simple, on peut écrire le principe de balance détaillée pour chaque équilibre :

$$c_{l,q}^+ n_{l,q}^{eq} = c_{l,q}^- n_{l+1,q}^{eq} = C_{l,q} \quad (5.28)$$

$$d_{l,q}^+ n_{l,q}^{eq} = d_{l,q}^- n_{l,q+1}^{eq} = D_{l,q} \quad (5.29)$$

$$r_{l,q}^+ n_{l,q}^{eq} = r_{l,q}^- n_{l+1,q+1}^{eq} = R_{l,q} \quad (5.30)$$

où $n_{l,q}^{eq}$ est encore donné par l'équation de Boltzmann :

$$n_{l,q}^{eq} = n_0 \exp - \frac{\Delta F(l, q)}{k_B T} \quad (5.31)$$

avec $\Delta F(l, q)$ l'énergie libre de l'agrégat (l, q) qui dépend toujours du nombre d'atome l mais aussi de sa charge q . Les variations de $\Delta F(l, q)$ pour les faibles valeurs de q et l ne sont pas calculable facilement : par exemple l'énergie libre de Ag_2^+ va être extrêmement dépendante des interactions qu'elle développe avec son environnement. Les variations de $\Delta F(l, q)$ aux faibles valeurs de q et l ne seront pas monotones. La description des premières étapes ("germination") nécessitent donc un traitement discret de (5.27).

Dans la limite des grandes tailles, on peut donner une expression de l'énergie libre analogue à (1.12), tenant compte de la variation de potentiel redox exposée plus haut :

$$\Delta F(l, q) = \gamma l^{2/3} - \delta \mu l - \alpha \frac{q^2}{l^{1/3}} \quad (5.32)$$

où le dernier terme entre parenthèses permet de retrouver le potentiel redox $\Delta F(l, q+1) - \Delta F(l, q)$. Cette expression est incorrecte pour des valeur de $q > 1$, car elle ne tient pas compte d'un terme d'interaction de Coulomb entre plusieurs charges dans le même agrégat. Dans

la limite des grand l , c'est le terme d'énergie de volume $\delta\mu l$ qui domine l'énergie d'interface $\gamma l^{2/3}$ et surtout les effets redox $-\alpha \frac{q^2}{l^{1/3}}$. La précipitation est favorable si $\delta\mu > 0$ défavorable sinon. Dans les verres utilisés dans ce travail, la forme stable de l'argent est Ag^+ , soit $\delta\mu < 0$.

L'irradiation permet de biaiser temporairement cette contrainte thermodynamique en :
 (i) neutralisant une partie ou la totalité de Ag^+ , (ii) créant des défauts oxydant et surtout réducteurs.

5.3 Cas de fortes DED : irradiation ionique

Pour l'étude de l'effet d'irradiation par des ions sur la croissance d'agrégats d'argent, nous avons utilisé le verre de même composition dopé à l'argent (130 *appm*) que celui utilisé dans la partie précédente pour décrire l'effet d'une irradiation γ . Cette dernière a montré que la précipitation est gouvernée par les interactions redox des différentes valences de l'argent avec les charges piégés sur le réseau vitreux lors de l'irradiation. Ici, nous examinons la possibilité d'appliquer un tel schéma d'interprétation au cas d'irradiations par des ions.

5.3.1 Croissance contrôlée par irradiation ionique

La possibilité d'une précipitation assistée par faisceaux d'ions est connue de longue date, et a été démontrée dans les verres [10]. Or nous souhaitons séparer les effets de l'irradiation de ceux du recuit (dont la fonction est d'assurer la mobilité des espèces), afin de se placer dans des conditions les plus proches possibles des irradiations γ . Nous avons donc réalisé une étude préalable des conditions de précipitation en fonction du courant d'irradiation.

Choix du courant d'irradiation

Un verre dopé en argent à 130 *appm* a été irradié à température ambiante par de l'hélium 1,6 MeV à une fluence constante de $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ mais à des puissances variables (partie 4.2.3). Par exemple, une irradiation He 1,6 MeV à un courant de $0,2 \mu\text{A.cm}^{-2}$ conduit à une puissance dissipée de $0,2 \times 10^{-6} \cdot 1,6 \times 10^6 = 0,32 \text{ W.cm}^{-2}$. La précipitation est détectée par la résonance plasmon en absorption optique (figure 5.16). On observe une précipitation quantitative pour des puissances supérieures à $1,5 \text{ W.cm}^{-2}$. Pour une puissance de $0,6 \text{ W.cm}^{-2}$, on observe une modification de l'absorption pour des longueurs d'onde comprises entre 350 et 450 nm, qui indique sans doute un début d'agrégation de l'argent. Enfin pour des puissances déposées inférieures, on n'observe aucun massif d'absorption lié à l'argent.

Lors d'une irradiation, la mobilité peut être augmentée aussi bien par des effets thermiques dus à la dissipation de chaleur lors de la relaxation de l'énergie apportée par l'ion, que par des effets spécifiques à l'irradiation (mobilité favorisée par la formation de défauts). Afin de distinguer ces deux effets l'un de l'autre, nous avons mesuré la température atteinte par les échantillons sous irradiation (tableau 5.4) en utilisant un thermocouple en contact avec l'échantillon. Pour une puissance de 3 W.cm^{-2} , elle atteint 100°C environ alors qu'elle n'atteint que 37°C lorsque la puissance est 10 fois plus faible.

Lorsqu'on recuit ce dernier échantillon vers 300°C (figure 5.21), on obtient une croissance comparable à celle observée juste après irradiation correspondant à une puissance dégagée de 3 W.cm^{-2} . D'après les données de Mackenzie [173] sur la diffusion de Ag^+ , son coefficient de diffusion purement thermique n'est pas négligeable à 100°C , température atteinte lors de l'irradiation à haute puissance (tableau 5.4). Cependant il reste inférieur à ce qu'il serait à 300°C , température qu'il est nécessaire d'atteindre pour observer une croissance d'agrégats. Ainsi, les effets de diffusion accélérée par les défauts créés sous faisceau participent aussi à la croissance à fort courant d'irradiation.

Dans la suite nous avons effectué les irradiations avec des puissances dissipées inférieures à $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$, ce qui est suffisant pour éviter la précipitation (cela n'implique pas pour autant que la mobilité est nulle lors de l'irradiation).

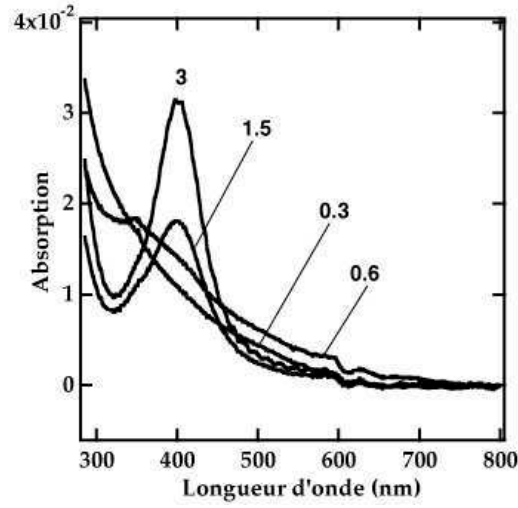


FIG. 5.16: Spectres d'absorption optique de verre dopé en argent 130 appm, et irradié par des ions hélium (1,6 MeV, 10^{16} at/cm²) à différentes puissances (indiquées en W.cm⁻²).

puissance (W.cm ⁻²)	$T(^{\circ}C)$	D (cm ² .s ⁻¹)	t_i (min)
0,3	40	$5 \cdot 10^{-19}$	140
3	100	$3 \cdot 10^{-16}$	14

TAB. 5.4: Résumé des caractéristiques des irradiations. T est la température atteinte par l'échantillon lors de l'irradiation, t le temps d'irradiation, et D le coefficient de diffusion de l'ion Ag⁺.

Déclenchement de la croissance par irradiation par des ions *Br* énergétiques

Valentin *et al.* [12] ont récemment montré la possibilité de contrôler la croissance d'agrégats de *Cu* et de *Ni* en irradiant, avant recuit, avec des ions lourds énergétiques un verre contenant initialement le métal sous forme oxydée. Dans cette partie, nous montrons que l'on peut aussi contrôler de cette manière la croissance d'agrégats d'argent. À la différence de Valentin, qui a observé la précipitation par HRTEM, nous utilisons ici l'AO pour mettre en évidence la croissance d'agrégats d'*Ag*.

Nous avons d'abord vérifié que la croissance est déclenchée par l'irradiation. En effet, le recuit d'un verre silicate dopé en argent à 130 *appm* et irradié par *Br* (12 *MeV*, 10^{14} *at.cm*⁻²) permet de précipiter des agrégats d'argent, détectés par leur résonance plasmon en AO (figure 5.17). La précipitation commence vers 300 °C, est optimale à 370 °C, puis les agrégats se dissolvent à des températures supérieures. Cette dernière observation est similaire au cas des verres dopé au *Cu* (ou *Ni*), ainsi qu'au cas des irradiations par des γ présenté ci-dessus.

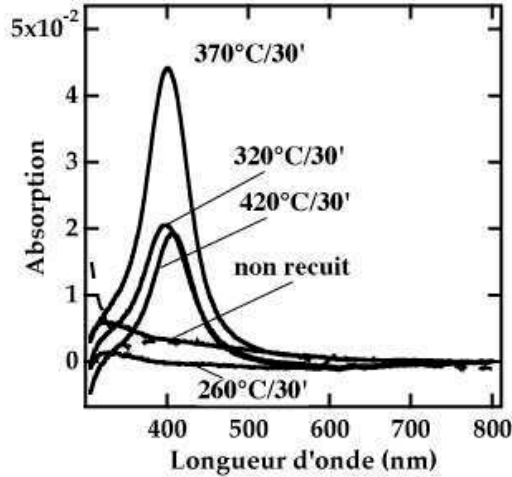


FIG. 5.17: Absorption optique d'un verre dopé en argent à 130 *appm* et irradié par des ions brome 12 *MeV*, 10^{14} *at.cm*⁻², recuit aux températures indiquées. La courbe en pointillés est l'absorption de la matrice non irradiée, pour référence.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que l'on peut aussi contrôler la quantité de métal précipitée à l'aide de la fluence d'irradiation, de même que dans les verres dopés au *Cu* (et *Ni*) irradiés par des ions *Br*. La croissance des agrégats d'argent est observable en AO, à travers les caractéristiques de leur résonance plasmon (annexe B.2.5). L'intégrale de cette dernière est proportionnelle à la quantité d'argent précipitée, et sa largeur varie en $1/R$. La figure 5.18 montre l'évolution de la résonance plasmon, après recuit à la température optimale de précipitation (figure 5.17) pour plusieurs fluences d'irradiation par *Br* 12 *MeV* d'un verre dopé en argent à 130 *appm*. On observe une augmentation de la quantité précipitée avec la dose (figure 5.19), combinée à une diminution de la largeur de la résonance plasmon, i.e. une augmentation de la taille moyenne des agrégats. La variation de la quantité précipitée ne prend cependant pas la forme d'une poissonnienne, courbe selon laquelle la mesure de la densité d'agrégats de *Cu* en fonction de la fluence est interprétée par Valentin *et al.*. Les deux expériences ne sont néanmoins pas exactement comparable,

dans la mesure où l'expérience présente intègre la quantité précipitée dans tout l'échantillon (quelle que soit la profondeur de croissance) y compris les précipités de tailles inférieures à la limite de résolution de la MET (grâce à l'utilisation de l'absorption optique, on observe les agrégats contenant plus de quelques dizaines d'atomes contre des tailles supérieures à quelques centaines en HRMET); alors que la mesure de Valentin *et al* prend en compte les agrégats observables en MET dans une couche délimitée et proche de la surface du verre.

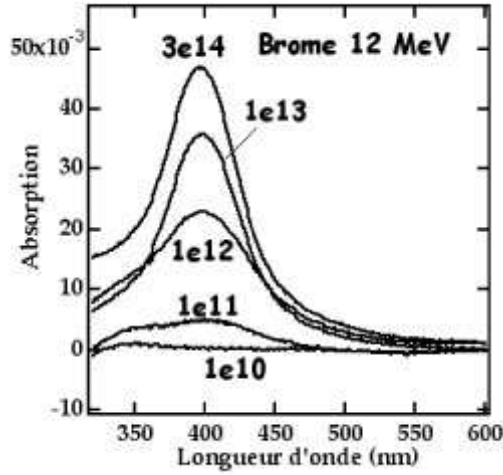


FIG. 5.18: Verres dopés en argent à 130 appm et irradiés par des ions brome à différentes fluences et recuits à 370 °C pendant 15 minutes (fluences indiquées en at.cm^{-2}).

Nous avons pu démontrer l'efficacité du mode de ralentissement électronique des ions *Br* à déclencher la croissance d'agrégats. Pour cela, nous avons implanté de des ions argent (480 keV , 10^{15} cm^{-2}) dans la matrice de verre silicate non dopée (partie 5.1.2). Nous savons qu'un simple recuit thermique ne permet pas de déclencher la croissance. Par contre, après une irradiation par des ions *Br* (12 MeV , 10^{14} cm^{-2}) et recuit à 350 °C , nous avons observé une résonance plasmon en AO caractéristique de la croissance d'agrégats d'argent (figure 5.20). L'argent étant implanté entre 50 et 250 nm de profondeur, la composante de ralentissement électronique y est largement majoritaire ($S_e/S_n \approx 30$). Les caractéristiques de croissance en fonction de la température de recuit sont tout à fait analogues à ce que nous avons observé dans les verres dopés à l'argent dans la masse avant d'être irradiés. L'échantillon non recuit mais irradié présente un fond d'absorption dû aux défauts d'irradiation de la matrice (d'allure analogue à celui observé en figure 5.24, voir plus loin), avec en plus un pic d'absorption à 365 nm , dont nous avons vu qu'il est caractéristique de la neutralisation de l'ion argent présent initialement (partie 5.2 sur l'effet de l'irradiation γ). Après un recuit à 200 °C , les centres créés par l'irradiation ont disparus. Il est probable que l'argent soit sous forme moléculaire, à des concentrations trop faibles pour être observé. Lorsqu'on augmente encore la température de recuit, la résonance plasmon se développe, et le maximum de quantité précipitée est atteint pour une température de 350 °C . Lorsque la température de recuit est supérieure, on observe une précipitation moins importante, comme dans le verre dopé dans la masse irradié par de ions *Br* (ou par des γ). Nous avons aussi réalisé une expérience d'irradiation à différentes fluences sur ces échantillons de verres implantés *Ag*,

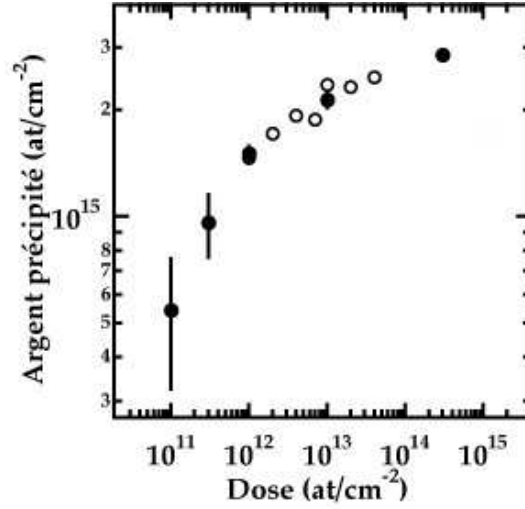


FIG. 5.19: Quantité d'argent précipité en fonction de la fluence pour des irradiations par des ions Br de 12 MeV (cercles pleins et cercles vides : deux expériences différentes).

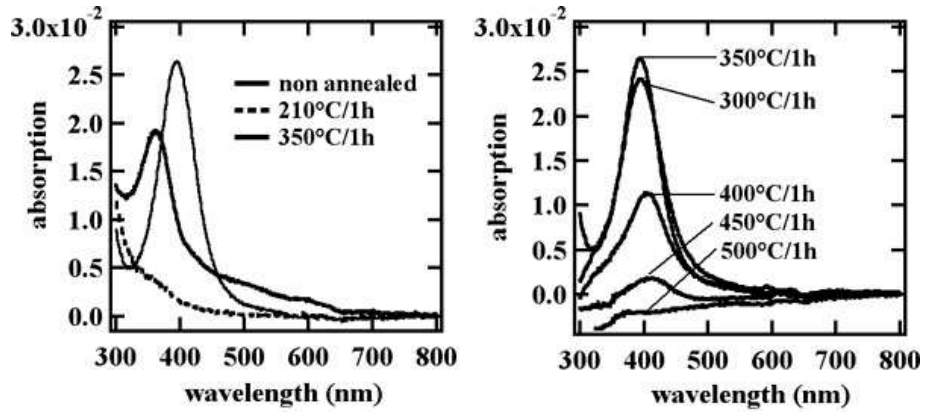


FIG. 5.20: Absorption optique d'un verre silicate dopé par implantation d'ions Ag^+ (480 keV, 10^{15} cm^{-2}), irradié par des ions Br (12 MeV, 10^{14} cm^{-2}) et recuit aux températures indiquées. La figure de gauche permet de rendre plus visible les premières étapes du recuit.

mais les variations de la résonance plasmon ne sont pas systématiques : il est probable que le verre initial ne soit pas suffisamment homogène pour mener ce type d'expérience.

Précipitation après une irradiation par des ions He

L'interprétation de Valentin *et al.* [12] des effets d'irradiation par des ions reposent sur l'hypothèse que seuls des dépôts d'énergie supérieurs à quelques $keV.nm^{-1}$, menant à la formation de trace (partie 3.3), sont susceptibles d'induire la croissance après recuit. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé une irradiation par des ions hélium de $1,6 MeV$, dont le ralentissement est au maximum de $0,3 keV.nm^{-1}$, i.e. un ordre de grandeur en dessous du seuil de formation de trace dans un verre silicate.

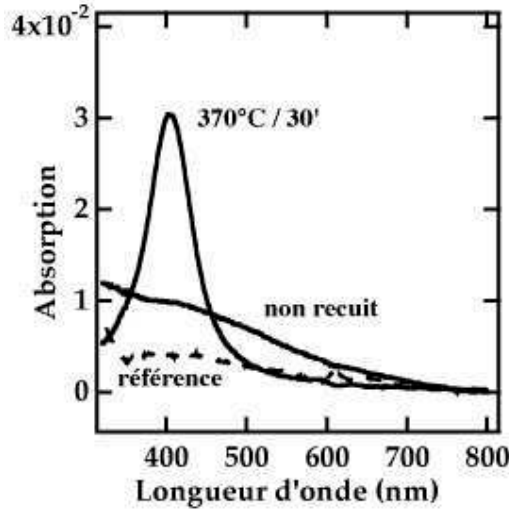


FIG. 5.21: Absorption optique de verre dopé argent 130 appm, irradié hélium $1,6 MeV$ à une fluence de $10^{15} at.cm^{-2}$ non recuit et recuit dans les conditions indiquées. On a ajouté en pointillés l'absorption du verre non irradié.

En figure 5.21, nous observons qu'une irradiation par des ions He^+ ($1,6 MeV$) à une fluence de $10^{15} at.cm^{-2}$ induit une précipitation comparable à une irradiation par des ions Br $12 MeV$ à une fluence de $10^{13} at.cm^{-2}$, à traitement thermique identique. La figure 5.23 complète la figure 5.19 avec les points associés à l'irradiation par des héliums (figure 5.22). Cette dernière contrôle donc aussi la précipitation de l'argent de manière tout à fait analogue à l'irradiation par des Br , à un décalage de dose près qui sera commenté plus loin. Par ailleurs, on observe la saturation progressive de la quantité d'argent précipitée. Dans le cas du Br , on atteint ainsi une quantité projetée par unité de surface irradiée de $3 \times 10^{15} Ag.cm^{-2}$, ce qui est en bon accord avec la quantité totale d'argent ($3,9 \times 10^{15} Ag.cm^{-2}$) présente dans l'épaisseur irradiée totale ($5 \mu m$). À la différence des irradiations γ , 100 % de l'argent présent initialement dans le volume irradié par des ions peut être précipité.

Ainsi, nous pouvons généraliser le résultat obtenu dans le cas des ions lourds aux irradiations par des ions légers, ainsi que par des photons (partie 5.2). En résumé, toute radiation ionisante (ions, photons, électrons...) permet un contrôle, via sa fluence, de la

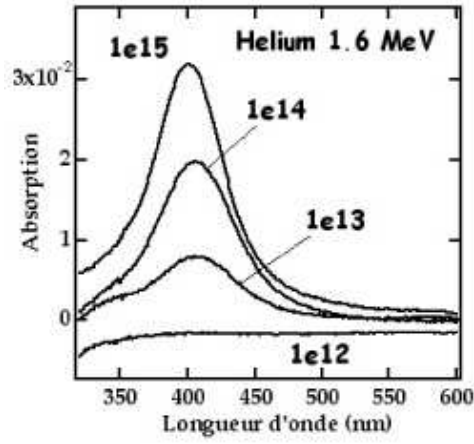


FIG. 5.22: Verres dopés en argent à 130 appm et irradiés par des ions hélium à différentes fluences et recuits à 370 °C pendant 15 minutes (fluences indiquées en at.cm^{-2}).

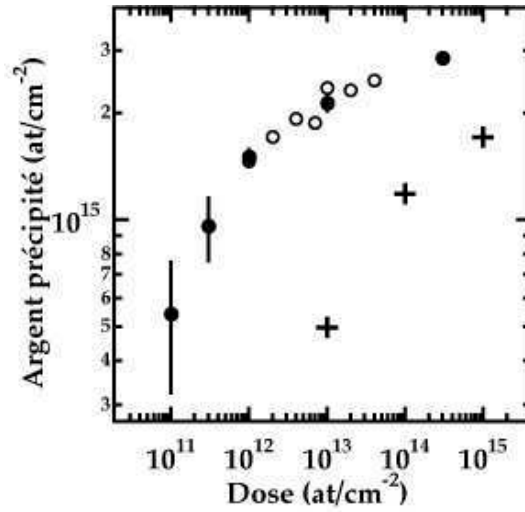


FIG. 5.23: Quantité d'argent précipité en fonction de la fluence pour des irradiations par des ions Br de 12 MeV (cercles pleins et cercles vides, deux expériences différentes) et He de 1,6 MeV (croix).

quantité d'agrégats d'argent précipitant dans ces verres. Le contrôle de la taille moyenne des agrégats revient aux conditions de recuit appliquées ensuite. La connaissance des processus microscopiques de ce contrôle de la croissance est beaucoup plus avancée dans le cas d'irradiation par des photons (résultats de la partie 5.2) : nous avons particulièrement mis en évidence le rôle crucial des charges piégées dans le matériau lors de son irradiation. Nous allons donc naturellement appliquer un tel schéma d'interprétation pour expliquer l'effet d'irradiation par des ions, en tenant compte du fait que la densité d'énergie déposée est beaucoup plus importante que lors d'irradiation par des γ (partie 3.2.2).

5.3.2 État du verre après irradiation par des ions

La densité d'énergie déposée lors d'irradiation d'ions est beaucoup plus importante que lors d'irradiation par des γ : ceci conduit à préparer le verre dopé dans un état différent, que nous nous efforçons de caractériser ci-dessous.

Neutralisation par irradiation

Après irradiation par des γ , les expériences de RPE et d'AO ont formellement montré la neutralisation de Ag^0 . Nous montrons ci-dessous qu'il est plus difficile d'obtenir le même type d'informations quantitatives lorsqu'on utilise une irradiation ionique.

L'irradiation par des ions Br de 12 MeV et He de 1,6 MeV ne modifie le verre que sur environ $5 \mu m$ d'épaisseur, soit un volume irradié 200 fois moins important que lors des irradiations γ . **En RPE**, le bruit du spectromètre utilisé ne nous a pas permis d'observer une neutralisation, même totale, de l'argent. En effet le rapport signal sur bruit (S/N) du pic de Ag^0 après irradiation γ à une dose de 15 kGy et recuit à l'ambiante pendant 30 minutes (figure 5.4) est d'environ 10. La proportion de Ag^+ neutralisé a été évaluée dans ce cas à quelques dizaines de pourcent (partie 5.2.2 et figure 5.7). Après irradiation par des ions, le signal sera 200 fois plus faible et donc noyé dans le bruit, même si la neutralisation est totale.

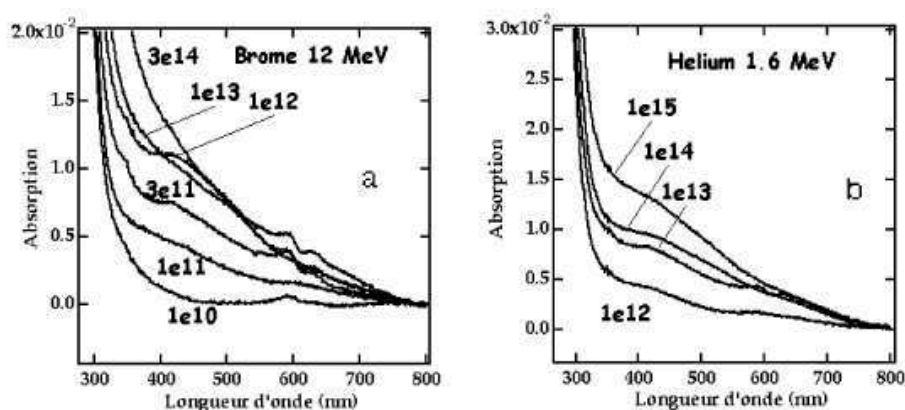


FIG. 5.24: Absorption optique de verres dopés en argent à 130 appm, et irradiés à différentes fluences (indiquées en $at.cm^{-2}$) (a) Br 12 MeV, (b) He 1,6 MeV.

En AO, on observe une montée de la ligne de base entre l'échantillon irradié et le non irradié (figure 5.24), dans la gamme de longueur d'onde 350 – 700 nm qui correspond aux

contributions des NBOHC ($\lambda = 420 \text{ nm}$), des électrons piégés ($\lambda = 300 \text{ nm}$) et à Ag^0 ($\lambda = 345 \text{ nm}$). Cependant, l'absence de structuration de cette montée de défauts empêche leur quantification. L'ordre de grandeur de l'augmentation de l'absorption est de 10^{-2} , soit une absorbance de l'ordre de $10^{-2}/5 \mu\text{m} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$, comparable aux 15 cm^{-1} trouvés dans le cas d'irradiation γ (p.101), ces derniers correspondant à environ 10 % d'argent neutralisé. Ainsi la neutralisation par irradiation ionique est à peu près comparable à celle obtenue après irradiation γ . La neutralisation de l'argent par irradiation ionique est confirmée par Arnold [142] par observation de la photoluminescence de Ag^0 dans un verre phosphate très concentré en argent (100 fois plus que le notre) et irradié par différents ions (H^+ , He^+ et O^+ d'énergies respectives 200, 400 et 400 keV). Il observe une proportionnalité entre la quantité de Ag^0 à une profondeur donnée et le dépôt d'énergie électronique correspondant. Les ions utilisés perdant majoritairement leur énergie sous forme de ralentissement électronique, il est difficile de conclure sur la possibilité de neutralisation dans une région où le ralentissement nucléaire serait dominant (par exemple en fin de parcours de Br).

Remarquons ici que la neutralisation de l'argent par l'irradiation aux ions dépend des caractéristiques du verre (composition, méthode de synthèse...), et de la concentration en argent. Ceci est bien illustré par l'expérience consistant à doper un verre silicate de référence par implantation d'ions argent (partie 5.3.1). Dans ce cas, la proportion d'argent neutralisé est beaucoup plus importante que dans le cas où le verre est dopé dans la masse. Cela peut être dû à la plus forte concentration d'argent au sein du profil implanté ($> 1000 \text{ appm}$ contre $< 100 \text{ appm}$ pour le verre dopé dans la masse), ou bien à des effets d'implantation.

Nature des défauts d'irradiation

Les électrons et les trous produits par l'irradiation par des ions peuvent aussi se piéger sur le réseau vitreux, comme en témoigne la formation probable de NBOHC en AO (figure 5.24). Les NBOHC sont formés en quantité comparable de l'irradiation γ . En effet, les ordres de grandeurs sont les mêmes que pour Ag^0 : leur absorption typique (vers 500 nm) est de 5×10^{-2} , et concerne un intervalle de profondeur de l'ordre de $5 \mu\text{m}$ soit une absorbance de l'ordre de 10 cm^{-1} , supérieure d'un ordre de grandeur à la valeur trouvée dans le cas des γ (tableau 5.2). Il est difficile d'obtenir des informations fiables sur les autres types de défauts en AO à cause de l'augmentation brutale de l'absorption de la matrice pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm . Par contre, on observe en RPE (figure 5.25) non plus seulement des NBOHC ($g = 2,008$) comme dans le cas des γ mais aussi des E' ($g = 2,0008$). On vérifie que l'intensité du pic correspondant aux NBOHC est dans le rapport 200 des épaisseurs irradiées entre les ions (signal de l'ordre de 2×10^{-2} , épaisseur irradiée de $5 \mu\text{m}$) et les γ (signal de l'ordre de 6, épaisseur irradiée de 1 mm). Le fait que le signal des E' soit maintenant visible signifie que leur formation est beaucoup plus efficace par irradiation ionique que par irradiation γ . Nous avons en effet vu en partie 3.4.3 que le ralentissement des ions dans la matière se fait à de très grandes densités d'énergie déposée, ce qui favorise la formation de paires de Frenkel en oxygène, avec piégeage d'électrons sous forme de E' (et B_2) et de trous sous forme de POR et de O_2 .

Nous avons pu suivre le recuit des E' et NBOHC observés en RPE. Ces défauts se recombinaient dans une gamme de température comprise entre 100°C et 250°C , température au-dessus de laquelle ils ne sont plus observables en RPE (figure 5.26). Ces températures de recuit sont similaires à celles observées dans le cas des défauts formés par irradiation γ .

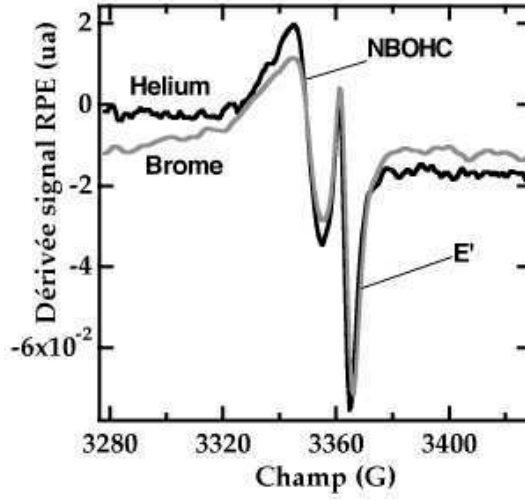


FIG. 5.25: Spectre RPE d'échantillons de verre dopé à l'argent et irradiés par des ions Br 12 MeV à une fluence de $10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ et He 1,6 MeV à une fluence de $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

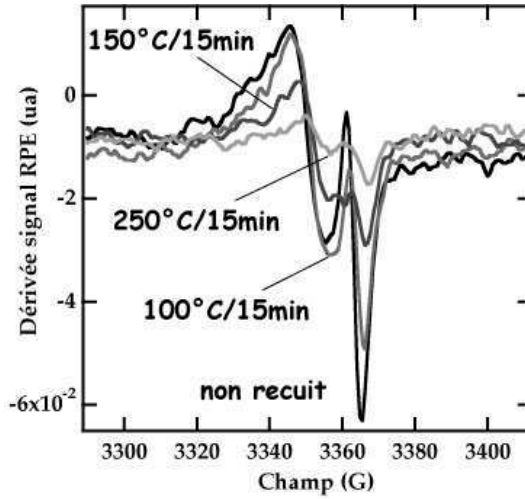


FIG. 5.26: Spectre RPE d'échantillons dopés en argent à 65 appm, et irradiés par des ions hélium à une fluence de $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et recuits aux températures indiquées.

5.3.3 Effet de la DED sur la précipitation

Les résultats précédents indiquent que les différences de DED conduisent à : (i) des variations de concentration de défauts, qui lui est proportionnelle (partie 3.4.3) à particule ionisante identique envoyée à des fluences variables ; (ii) des changements de nature de défauts. Ceci permet d'interpréter nos observations de la précipitation induite par différents types de rayonnement.

L'irradiation par des ions conduit à des proportions de défauts différentes de l'irradiation par des γ , en particulier la proportions d'électrons piégés sous forme de E' est plus importante. Du fait de la plus grande densité d'énergie déposée, l'irradiation par des ions prépare donc le système dans un état plus réducteur que l'irradiation par des γ . Et l'on comprend maintenant pourquoi tout l'argent contenu dans la zone irradiée par des ions peut se retrouver sous forme d'agrégats (figure 5.23 et remarque p.118), même si il n'est pas neutralisé totalement par l'irradiation. Au contraire de l'irradiation γ , où la proportion de NBOHC oxydant est plus importantes, rendant impossible la neutralisation par recombinaison lors du recuit, et donc l'augmentation de la quantité d'argent neutralisé.

Si nous comparons maintenant l'effet de l'irradiation par Br avec celui de l'irradiation par He , nous observons un décalage systématique entre les courbes d'évolution de la quantité précipitée (figure 5.23). Une précipitation équivalente est obtenue avec une fluence d'irradiation 100 fois plus faible de Br que de He , l'augmentation de la quantité d'argent précipitée avec la fluence d'irradiation a lieu au-dessus d'une certaine fluence minimale ($10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$ pour le brome et $10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$ pour l'hélium). Ce décalage se retrouve aussi lors de la formation de défauts d'irradiation, par exemple observée en AO (figure 5.24), ce qui soutient notre interprétation de l'influence des défauts dans le contrôle de la croissance par irradiation par des ions.

La plus forte DED entre l'irradiation de Br et celle de He explique aussi quantitativement le décalage de fluence observé. Les ions Br (12 MeV) et He (1,6 MeV) s'implantent à la même profondeur, de l'ordre de 5 μm . Leur perte d'énergie *linéaire* moyenne seront respectivement : 2,4 keV.nm^{-1} et 0,3 keV.nm^{-1} . Cette énergie est perdue en grande majorité par ralentissement électronique. D'après un calcul cinématique (partie 3.2.2), le transfert d'énergie aux électrons de la cible peut être plus important dans le cas de He que dans celui de Br . Ainsi la densité linéaire d'énergie déposée donnée ci-dessus sera diluée dans un volume plus grand pour He que pour Br . En reprenant les valeurs d'énergie cinétique moyenne transférée aux électrons calculée en partie 3.2.2, ($\bar{T}(Br) \approx 150 \text{ eV}$ et $\bar{T}(He) \approx 200 \text{ eV}$), cela donne un volume de dépôt 3 fois plus important dans le cas de He que de Br , soit finalement une densité *volumique* d'énergie déposée 25 fois plus importante dans le cas de Br . Par ailleurs, la variation de DED entre Br et He induit non seulement des variations de la quantité de défauts créés mais aussi des modifications de leur proportions respectives (figure 5.25) : en passant d'un brome (12 MeV) à un hélium (1,6 MeV) le rapport NBOHC/ E' augmente de 20 %. Autrement dit, le verre irradié par He est probablement plus oxydant que celui irradié par Br . Cette différence peut expliquer qu'il faille, à la DED près, une fluence plus importante de He pour atteindre le même stade de précipitation qu'avec une irradiation par le brome. Cette tendance à la formation plus efficace de défauts oxydants avec la baisse de la DED est confirmée par les expériences d'irradiation γ : la DED y est 10^4 à 10^5 fois plus faible, et on n'observe plus que des NBOHC.

5.3.4 Dynamique de la précipitation

À la lumière de l'interprétation des expériences d'irradiation d'ions à travers le rôle des défauts d'irradiation, nous pouvons maintenant commenter l'observation de la croissance en absorption optique. Les figures 5.18 et 5.22 montrent l'évolution de la résonance plasmon, après recuit pour plusieurs fluences d'irradiation par des ions *Br* 12 MeV et *He* 1,6 MeV d'un verre dopé en argent à 130 appm. Pour ces deux ions, on observe (i) une augmentation de la quantité précipitée avec la dose (figure 5.23), que nous attribuons à l'augmentation de la neutralisation / création de défauts réducteurs avec la fluence d'irradiation ; (ii) une diminution de la largeur de la résonance plasmon, i.e. une augmentation de la taille moyenne des agrégats.

Afin d'expliquer cette dernière observation, remarquons d'abord que l'on distingue généralement deux types distincts de mécanismes de recombinaison des défauts d'irradiation, suivant leur mobilité : si ces derniers diffusent rapidement, on perd très vite toute mémoire de la topologie du dépôt d'énergie et la recombinaison se fait de manière homogène ; par contre, si leur diffusion est très lente, la recombinaison va se dérouler à l'intérieur des traces d'irradiation (processus intra-trace, inhomogène). Si l'effet de l'irradiation restait confiné dans le volume de verre irradié par chaque ion incident (recombinaison inhomogène), on ne devrait pas observer de variations de la taille moyenne des agrégats avec la fluence, mais seulement une augmentation de la quantité précipitée à mesure que l'irradiation modifie le matériau, ce qui n'est pas le cas. La grande mobilité de l'argent à la température de recuit utilisée (370 °C, voir figure 5.1) est probablement responsable du caractère homogène de la croissance observée. Il est en revanche impossible de conclure sur la nature homogène ou inhomogène du processus de recombinaison des autres défauts d'irradiation, en l'absence de données sur leur mobilité.

Les considérations développées ci-dessus ne concernent que le régime de fluence où les traces des ions sont indépendantes. La distance radiale moyenne de parcours des électrons étant d'environ 1 nm (partie 3.2.2), cela correspond à des fluences inférieures à $3 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-2}$, que ce soit pour *Br* comme pour *He*. Pour des fluences supérieures, les traces se recouvrent progressivement et la recombinaison se fait dans des conditions quasi-homogènes.

5.3.5 Question de l'effet de la nature du ralentissement

Les expériences d'AO renseignent sur la précipitation totale dans l'échantillon et ne donnent donc aucune indication sur sa répartition en fonction de la profondeur de pénétration des ions, notamment par rapport aux effets respectifs du ralentissement nucléaire et électronique sur la précipitation. La MET est difficilement réalisable sur ces échantillons faiblement concentrés, du fait de la très petite taille des agrégats et de leur faible densité. La profilométrie SIMS donne par contre de bonnes indications sur la modification de la répartition induite par la précipitation sous recuit (figure 5.27). On n'observe aucune modification du profil de l'argent juste après irradiation, mais par contre de forts réarrangements de matière lors de recuits pour lesquels il y a précipitation. Qu'ils soient irradiés par *Br* ou *He*, on observe : (i) une zone de déplétion dans les 500 premiers nanomètres à partir de la surface, quelques modifications légères dans une zone intermédiaire entre 0,5 et 4 μm de profondeur, et un rebond de la concentration vers la profondeur d'implantation (5 μm). Ce rebond est plus important dans le cas de *He* que de *Br*, ce qui exclut les effets de ralentissement nucléaire dans sa formation. Un rebond de ce type a déjà été observé dans le cas

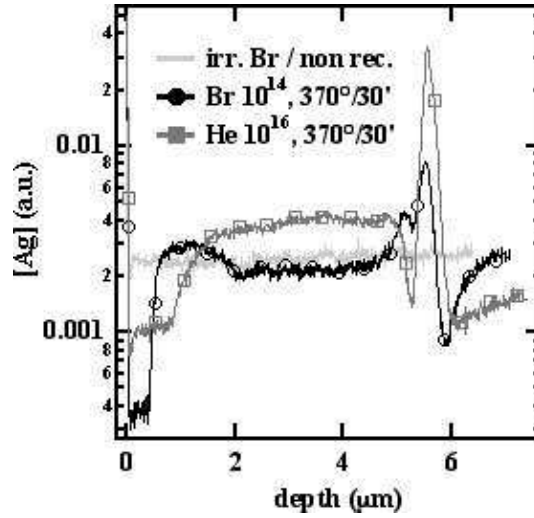


FIG. 5.27: Profil de concentration de l'argent après irradiation et recuit.

de l'irradiation par des ions de verres silicates échangés Ag [11], sans interprétation. Nous ne savons pas si ce rebond est associé à une précipitation et suggérons que cette diffusion pourrait être l'effet d'un gradient de concentration de défauts entre la zone irradiée et celle qui ne l'est pas. Afin de répondre à cette question, il serait utile de mesurer les variations de précipitation le long du parcours des ions, par exemple en mesurant l'intensité du pic plasmon au fur et à mesure de l'érosion de la surface irradiée (par attaque chimique).

5.4 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre clarifié l'action de rayonnement ionisant sur la précipitation d'agrégats métalliques dans les verres. Dans le cas favorable de la précipitation d'argent, nous avons d'abord clarifié les mécanismes microscopique de germination - croissance à l'aide d'une irradiation par des γ en montrant que les phénomènes redox jouent un rôle particulièrement important : les différentes valences (degrés redox) de l'argent entrent en jeu lors de la croissance *et la germination*, à travers leurs interactions redox avec la matrice et en particulier les défauts créés par l'irradiation (électrons et trous piégés). La germination se fait de manière très analogue à la germination par radiolyse de solutions aqueuses de Ag^+ ou dans les émulsions photographiques. Dans les verres, ce sont les électrons et les trous piégés dans la matrice qui vont jouer le rôle du révélateur et modifier temporairement les conditions thermodynamiques de précipitation. Nous avons ensuite montré que l'on peut étendre la synthèse assistée par faisceaux d'ions de Valentin *et al.* [12] au cas d'agrégats d'argent, en montrant que cette synthèse n'est pas limitée à l'utilisation d'ions lourds énergétiques. Ces expériences d'irradiation par des ions ont ensuite été interprétées microscopiquement suivant les informations procurées par les expériences d'irradiation par des γ . Nous avons montré que la densité d'énergie déposée, très importante dans le cas des ions, modifie la quantité de défauts formés ainsi que leur nature, conduisant à des conditions beaucoup plus réductrices de précipitation.

Dans le chapitre suivant, nous allons montrer que les effets redox jouent aussi un rôle crucial lorsqu'on utilise les faisceaux d'ions en régime d'implantation. Pour des raisons tant fondamentales qu'appliquées, nous examinons la précipitation d'agrégats de chalcogénures de plomb après implantation de leur constituants. Nous montrons les différentes manifestations sur la précipitation des interactions chimiques complexes qu'engagent les chalcogènes implantés avec la matrice vitreuse environnante.

Chapitre 6

Effet du redox des chalcogènes sur la croissance d'agrégats de chalcogénures de plomb

Dans ce chapitre nous allons examiner la germination/croissance d'agrégats de chalcogénures de *Pb* réalisée par implantation séquentielle dans la silice pure des deux éléments du semiconducteur. L'utilisation de l'implantation pour la synthèse d'agrégats composites n'est pas nouvelle, et elle permet la synthèse de sulfures de *Zn* [17] de *Cd* [174] et de *Pb* [14]. Ces synthèses ont été réalisées à l'aide d'implantation à très hautes fluences, supérieures à $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$. Ekimov [174] a montré que l'utilisation de fluences supérieures à quelques $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ induit à la fois germination et croissance au cours de l'implantation. Or, nous désirons étudier séparément les mécanismes de germination et de croissance, ce qui nous a conduit à utiliser des fluences d'implantation de l'ordre de $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ (Ce dernier point est éclairci au chapitre 7).

Ce chapitre est sous la forme de la série d'articles suivants :

1. "Effect of diffusion on ion beam-synthesized PbS nanocrystals ", R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, F. Jomard, *Nucl. Inst. And Meth. In Phys. Res. B* 216 (2004) 402.
2. "Diffusion properties of chalcogens (S, Se, Te) into pure silica ", R. Espiau de Lamaestre, F. Jomard, J. Majimel and H. Bernas *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3031.
3. "How chemistry affects the ion beam synthesis of PbS nanocrystals", R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, Ch. Ricolleau and J. Majimel (IBMM) *Nucl. Inst. And Meth. In Phys. Res. B* 242 (2006) 214.
4. "Synthesis of lead chalcogenides nanocrystals by co implantation in silica", R. Espiau de Lamaestre, J. Majimel, F. Jomard, and H. Bernas, *J. Phys. Chem. B* 109 (1995) 19148.

Le premier article présente la première identification de la croissance de *PbS* et l'indication d'influence de processus complexes de diffusion : la diffusion du soufre ne se fait pas par élargissement progressif de son profil gaussien comme c'est le cas pour *Pb*. Nous vérifions aussi que la germination/croissance est déterminée par le constituant de plus faible concentration.

Le second article est une étude systématique des propriétés des chalcogènes (*S*, mais aussi *Se* et *Te seuls*) implantés dans la silice pure. Nous montrons l'analogie du comportement de diffusion du soufre et du sélénium en l'interprétant en terme de mélange d'état redox. Nous montrons en revanche que le *Te* a un comportement métallique très marqué. Le troisième article est la confirmation de l'effet du redox des chalcogènes sur la croissance dans le cas particulier de *PbS* synthétisé par implantation séquentielle dans la silice pure : nous mettons en évidence expérimentalement la croissance de *PbS* et de *PbSO₄*. Le quatrième article vient confirmer les conclusions du précédent dans le cas d'autres chalcogènes. Les résultats sont systématisés et discutés plus en détail.

Les deux derniers articles présentent par ailleurs la première mise en évidence de l'émission de nanocristaux de *PbS* synthétisés par implantation séquentielle dans la silice pure. Cette émission, dans la gamme de longueurs d'onde $1,5 - 2 \mu m$, est reliée à la recombinaison des charges confinées dans les agrégats de *PbS*.



Effect of diffusion on ion beam-synthesized PbS nanocrystals

R. Espiau de Lamaestre ^{a,b,*}, H. Bernas ^a, F. Jomard ^c

^a CSNSM/CNRS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Campus, France

^b Fontainebleau Research Center, Corning SA, 77210 Avon, France

^c LPSB/CNRS, 1 Place Aristide Briand, 92195 Meudon Cedex, France

Abstract

Combining secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and transmission electron microscopy (TEM), we show that nucleation of PbS nanocrystals formed via co-implantation in pure silica is critically dependent on the post-implant diffusion properties of Pb and S. Upon annealing, implanted Pb diffuses classically whereas only a few percent of the implanted S diffuses significantly. After annealing at 850 °C/1 h, the depth distribution of nanocrystals is no longer determined by the less concentrated element rather than the initial concentration profiles. Our results emphasize the role of glass chemistry in composite nanocrystal formation.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.46.+w; 61.72.Ww; 61.80.Jh

Keywords: PbS; Nanocrystals; Ion implantation; SIMS; TEM

1. Introduction

Synthesizing low band-gap compound semiconductor nanocrystals in waveguide materials is of interest for applications in photonics devices. Specifically, lead salt nanocrystals (PbS, PbSe, ...) grown in glasses have shown optical gain in waveguide configurations [1] and have been used as saturable absorbers in Q-switched lasers [2–5]. The key parameters to be controlled for optical applications are, besides the mean radius of the nanocrystals, their size distribution and density. In [1–5], the semiconductor components were part of

the initial glass composition. This requires extreme control over the components' retention and redox melting conditions (see e.g. [6]). Another approach is to ion-implant the required elements into the host at an energy and fluence allowing precise control over the dopant depth and concentration: several groups [7,8] have synthesized various semiconductors (Groups III–V and II–VI, Si, Ge, ...) in different hosts (SiO₂, Al₂O₃, Si). We show here that the mechanisms of post-implant composite semiconductor nanocrystal growth may actually be rather complex, mainly because the two implanted species generally have different diffusion behaviors (and/or different chemical interaction with the host constituents).

We address this question in the special case of PbS. It has previously been shown [8] that it may be grown in its usual rocksalt structure in SiO₂ and Al₂O₃, after Pb and S implantation at

* Corresponding author. Tel.: +33-16915-5262; fax: +33-16915-5268.

E-mail address: espiau@csnsm.in2p3.fr (R. Espiau de Lamaestre).

comparatively high fluences ($2.5\text{--}7.5 \times 10^{16}$ at cm^{-2}) and annealing at 1000°C . We therefore chose the SiO_2 host in this study.

2. Experimental

Corning pure silica was co-implanted with Pb (480 keV, 1.4×10^{15} at cm^{-2}) and S (100 keV, 2.2×10^{15} at cm^{-2}), with the IRMA facility at CSNSM. SIMS profiling revealed a shift between the Pb and S profiles (Fig. 1), the S distribution being closer to the surface (range R_p (S) = 110 nm) than the Pb distribution (range R_p (Pb) = 155 nm). This was not anticipated, but had the advantage of allowing us to study the influence of stoichiometry on the composite nanocrystal growth. From the work of Ekimov et al. [9] (on CdSe), we conclude that nanocrystal nucleation and the initial stages of growth occur above fluences of a few 10^{15} at cm^{-2} . We therefore chose low implantation fluences, in order to study both nanocrystal nucleation and growth.

Sample annealing was performed in a quartz tube furnace under dry N_2 . Transmission Electron Microscopy (TEM), performed on a Philips CM12 operated at 120 keV, allowed characterization of the observed nanocrystals' radii and depth distri-

butions via study of cross-sectional TEM samples. The nanocrystal radii were evaluated on the TEM images. Depth distributions were obtained by measuring the distance between the surface and the precipitate centers. TEM images were taken so as to have the surface parallel to one of the image sides, thus avoiding a bias in the depth distribution. This information was complemented by diffusion data obtained from Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) with a Cameca IMS 4F probe using a Cs^+ primary beam. The signal was detected using an electron multiplier. The ^{30}Si signal was recorded for finer calibration of the surface position and detector efficiency correction. Depth calibration was achieved by measurements of the depth of the post-analysis crater with a Tencor Stylus profilometer.

3. Results and discussion

Since the growth dynamics of nanocrystals were expected to depend on the diffusion properties of the implanted components in the host, Pb and S were first implanted separately into SiO_2 samples at the same energy and fluence as in the co-implanted samples, and annealed during 1 h at three different temperatures (800, 850 and 900°C). To facilitate analysis, the initial (post-implant) Pb and S concentration profiles of Fig. 1 will henceforth be approximated by Gaussians.

As regards Pb diffusion (Fig. 2), SIMS measurements show the expected increase in profile width. In the framework of classical diffusion,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c, \quad (1)$$

where c is the dopant concentration, D the diffusion constant and t the duration of the experiment; the concentration profile as a function of depth and time is

$$c(z, t) = c_0 \frac{\sigma}{\sqrt{\sigma^2 + 2Dt}} \exp \left(-\frac{(z - z_0)^2}{2(\sigma^2 + 2Dt)} \right), \quad (2)$$

where z is the depth, z_0 the maximum concentration depth of the initial profile and σ its initial width. We neglected the influence of the surface (the concentration at the surface is at most a percent of

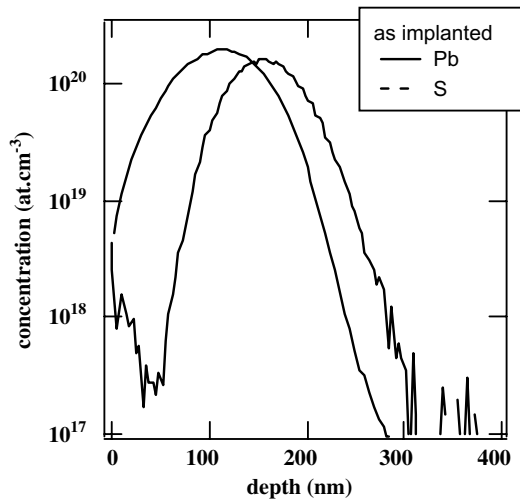


Fig. 1. Implanted Pb and S concentration profiles, measured via SIMS.

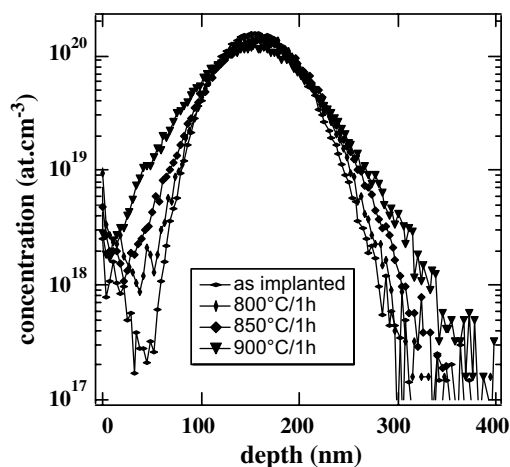


Fig. 2. Concentration profile of implanted lead in silica measured by SIMS before and after annealing. Pb was implanted at 480 keV, fluence 1.4×10^{15} at cm^{-2} .

the maximum concentration). Measurements of the concentration profile width then lead to the diffusion coefficients listed in Table 1.

Sulfur diffusion behavior (Fig. 3) is in sharp contrast to that of Pb. To our knowledge, this is the first time that sulfur diffusion characteristics are measured in a glass. The bulk of the implanted sulfur does not change at all; a diffusion tail appears, involving only a few percent of the S concentration. A rough estimate of the latter's diffusion coefficient was obtained by noting that the profile tail at depths above ~ 400 nm was practically Gaussian. The diffusion coefficient was then deduced (see Table 1) following the same procedure as for Pb.

The large non-diffusing sulfur fraction is presumably related to its chemical properties in glass

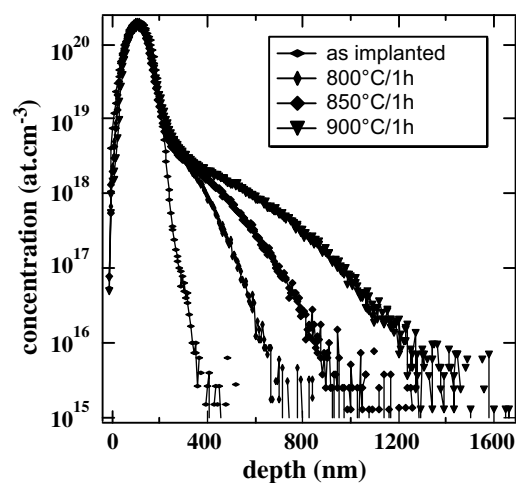


Fig. 3. Concentration profile of implanted sulfur in silica according to SIMS measurements and after annealing. S was implanted at 100 keV, fluence 2.2×10^{15} at cm^{-2} .

Table 1
Diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) of Pb and S according to a simple diffusion model of a Gaussian profile

T	$D(\text{S})$	$D(\text{Pb})$
800 °C	$2.5\text{E}-14$	$2.0\text{E}-16$
850 °C	$5.5\text{E}-14$	$6.0\text{E}-16$
900 °C	$1.5\text{E}-13$	$1.0\text{E}-15$
E_a	$\approx 1.9 \text{ eV}$	$\approx 1.8 \text{ eV}$

Because of the limited temperature range and diffusion coefficient value uncertainty, only the order of magnitude of the activation energy is given.

after implantation and annealing. Sulfur differs from oxygen in its reluctance to form non-bridging bonds, thus enhancing the possibility of forming sulfur chains. Moreover, because Si–S bonds are weaker than Si–O bonds, oxygen replacement by sulfur in silicate glasses is known to be low. As a consequence the solubility of sulfur in oxide glass is also low, and there is evidence [10] that its mobile form may be SO_3 . Bonafos et al. [11] discussed the state of sulfur in the case of post-annealed Zn and S co-implanted silica, also suggesting that S forms either S colloids or Si–S bonds, the latter being less likely than the former. We may account for our results in the following way. The solubility limit of S in pure silica determines the (small) fraction of implanted S atoms that may diffuse during annealing. The rest, which cannot dissolve into the matrix, may form colloids after implantation and/or upon post-anneal cooling down. As annealing proceeds and those S atoms below the solubility limit diffuse – in the form of SO_3 or Si–S – out of the implanted region, the sulfur concentration on the sides of the implanted profile tends to decrease below the solubility limit, inducing progressive dissolution of S colloids. Since our SIMS results do not measure accurate absolute values, we cannot confirm this assumption quantitatively.

We now consider nanocrystal formation and growth in the light of these diffusion results. After annealing at 850 °C/1 h (Fig. 4), numerous very small clusters ($r < 2$ nm) are observed at depths $70 \text{ nm} < z < 120 \text{ nm}$. Their nature (crystalline or amorphous?, stoichiometric PbS or S-rich phase?) remains to be determined. They only contribute a few percent to the total implanted atom concentration, hence do not influence our conclusions below. Larger clusters ($2 \text{ nm} < r < 10 \text{ nm}$) are found in the range $70 \text{ nm} < z < 350 \text{ nm}$, i.e., at depths well beyond the maximum distance ($\approx 250 \text{ nm}$) expected from the implanted ion profile. These larger clusters were identified as PbS by selective area electron diffraction (SAED). By matching the concentration profile from SIMS experiments to the nanocrystalline PbS concentration profile deduced from TEM (Fig. 5), we can evaluate an average thickness of our observed TEM sample cross sections (here, the TEM sample thickness was about 100 nm). The cluster distribution may be quantitatively accounted for in the following way. For $0 < z < 140 \text{ nm}$, the PbS concentration is close to the Pb concentration, i.e., the element whose concentration is lowest. Between $z = 140 \text{ nm}$ and $z = 290 \text{ nm}$ the stoichiometry is reversed, the PbS concentration now following the

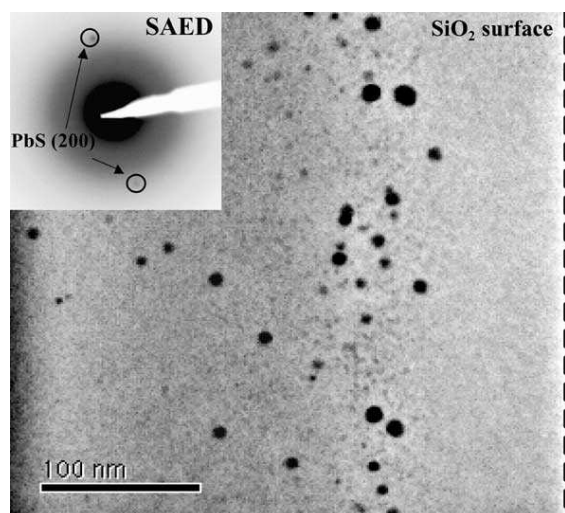


Fig. 4. TEM image of sample annealed at 850 °C/1 h. Large precipitates have been identified as PbS by selective area electron diffraction (see inset).

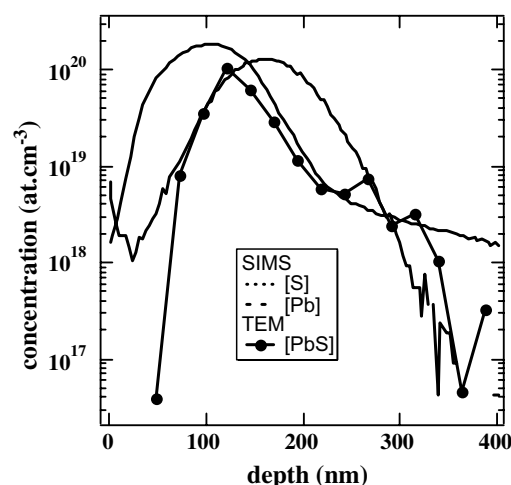


Fig. 5. Comparison between SIMS concentration measurements and TEM concentration measurements after annealing for 1 h at 850 °C. The value of the average cross section sample thickness d was obtained by adjusting the SIMS and TEM measurements ($d = 100 \text{ nm}$). SIMS concentration profiles were measured on S or Pb implanted silica, whereas TEM measurements were performed on Pb + S sequentially implanted silica.

(lower concentration) S profile. At larger values of z , the nanocluster density again follows the limiting concentration element, i.e., Pb. We therefore conclude that – at least in the case of the larger PbS nanocrystals formed after low temperature annealing – the nucleation process (hence nanocrystal density) is limited by the low-concentration component.

Thus, although post-implantation growth of composite nanocrystals is governed, as expected, by the overlapping component concentration profiles, diffusion may be of particular importance in the evolution of the nanocrystal population's depth distribution. This is especially true in cases such as that of S, where anomalous diffusion leads to a complex initial growth behavior and depth distribution of PbS precipitates.

Acknowledgements

We are very grateful to O. Kaitasov and S. Collin for assistance with ion implantation and TEM sample preparation.

References

- [1] K. Wundke, J. Auxier, A. Schuelzgen, N. Peyghambarian, N.F. Borelli, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3060.
- [2] K. Wundke, S. Poetting, J. Auxier, A. Shuelzgen, N. Peyghambarian, N.F. Borelli, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 10.
- [3] A.M. Malyarevitch, P.V. Prokoshin, M.I. Demschuk, K.V. Yumashev, A.A. Lipovskii, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 572.
- [4] J.F. Philipps, T. Toepfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, R. Sauerbrey, N.F. Borelli, *Appl. Phys. B* 72 (2001) 175.
- [5] A.M. Malyarevitch, V.G. Stavitsky, I.A. Denisov, P.V. Prokoshin, K.V. Yumashev, E. Raaben, A.A. Lipovskii, *Phys. Stat. Sol. B* 224 (2001) 253.
- [6] N.F. Borelli, D.W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 25.
- [7] A. Meldrum, C.W. White, L.A. Boatner, I.M. Anderson, R.A. Zuhr, E. Sonder, J.D. Budai, D.O. Henderson, *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 957.
- [8] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhu, S.J. Pennycook, R.A. Zhur, D.M. Humbree Jr., D.O. Henderson, R.H. Magruder, M.J. Yacaman, G. Mondragon, S. Praver, *Nucl. Instr. and Meth. B* 127–128 (1997) 545.
- [9] A. Ekimov, S. Gurevitch, I. Kudriavtsev, O. Lublinskaya, A. Merkulov, A. Osinskii, M. Vatik, M. Gandais, Y. Yang, *J. Cryst. Growth* 151 (1995) 38.
- [10] M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Elsevier Science Publishing Compagny Inc., New York, 1984, p. 524.
- [11] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Romano-Rodriguez, O. Gonzales-Varona, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, *Appl. Phys. Lett.* 72 (26) (1998) 3488.



Diffusion properties of chalcogens (S, Se, Te) into pure silica

R. Espiau de Lamaestre ^{a,b,*}, F. Jomard ^c, J. Majimel ^d, H. Bernas ^a

^a CSNSM/CNRS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Campus, France

^b Fontainebleau Research Center, Corning SAS, 77210 Avon, France

^c LPSC/CNRS, 92195 Meudon cedex, France

^d CECM/CNRS, 94407 Vitry-sur-Seine, France

Received 26 October 2004; received in revised form 30 June 2005

Available online 22 August 2005

Abstract

The diffusion properties of chalcogens (S, Se, Te) implanted into SiO₂ were studied via secondary ion mass spectroscopy (SIMS) profiling between room temperature and the glass transition temperature (800–950 °C). Annealing of Te-containing samples leads directly to precipitation of metallic tellurium nanocrystals within the implantation profile. The S and Se concentration profiles were fitted by using a simple diffusion model in order to provide estimates of the diffusion constant and approximate solubility of these fast moving chemical species. A comparison of their differing diffusion behavior with complementary data on these systems suggests that (i) their oxidation states play a crucial role and (ii) the chalcogen propagation mechanism actually involves complex chemical interactions.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Ww; 66.30.Jt; 61.43.Fs; 64.75.+g

1. Introduction

The crucial role of chemical interactions on the diffusion and solubility of dilute elements in oxide glasses has been repeatedly demonstrated in the extensive literature on cation diffusion properties [1], especially for network modifying elements such as sodium [2]. The case of anions and multivalent ions is less well-documented: the former move very slowly (most studies are devoted to oxygen), and the latter are more difficult to analyze, since the requirement of thermodynamic equilibrium between different charge states may lead to differences in diffusion properties. We are interested here in chalcogens: their formal redox states range from –II to +VI

depending on concentration and redox interaction with their host [3,4]. These properties are used to color glasses: for example, poly-sulfides, -selenides and -tellurides (–II redox state) can produce yellow to brown coloring, whereas the presence of sulfur (selenium, tellurium) in elemental form produces blue (respectively pink, pink-red). The oxidized forms of chalcogens are colorless, and are usually used as refining agent during melting of oxide glasses. Such applications have encouraged various authors to study their chemical, diffusion and solubility properties in melts (see [5] for a review). On the other hand, chalcogens can also combine with metals (Fe, Zn, Cd, Pb, etc.) when heated near the glass transition temperature in order to form stable chalcogenide nanocrystals with very interesting and diverse optical properties [6]. The chalcogen diffusion properties in this temperature range are of particular importance, since they determine the nanocrystal nucleation and growth features. For example, we have recently shown

* Corresponding author. Address: CSNSM/CNRS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Campus, France. Tel.: +33 16915 5262; fax: +33 16915 5268.

E-mail address: espiau@csnsm.in2p3.fr (R. Espiau de Lamaestre).

that they account for ‘anomalous’ PbS nanocrystal growth after annealing Pb- and S-implanted silica [7]. Quite generally, the Gibbs–Thompson relation in a system consisting of more than two components has been shown to depend on their diffusion properties [8]. Hence, the growth and coarsening of practically all compound nanocrystals may be expected to depend on the mechanisms by which chemistry can affect diffusion.

We address this topic in the case of a pure silica host and use SIMS to monitor changes in the concentration profiles of implanted chalcogens. The mobility and diffusion properties are measured and discussed in relation to the different oxidation states of chalcogens in SiO₂.

2. Experimental

Pure silica glass was implanted with S, Se or Te (Table 1) at the IRMA facility [9] at CSNSM. The fluences were chosen, so as to have identical concentrations at the maximum of the implanted profile (about 0.3 at.%), according to TRIM simulations [10]. Rutherford backscattering profiling (even with Se and Te) only provides indicative results (far worse than 10% accuracy) because of the low chalcogen concentration. Hence, diffusion and solubility properties were monitored by SIMS profiling after annealing between 800 and 950 °C for 1 h in a silica tube furnace under dry N₂. SIMS analyses were performed with the LPSC Cameca IMS 4F probe using a Cs⁺ primary beam. The signal was detected using an electron multiplier. Our analyzing conditions provide an estimated detection threshold of 0.1 appm for chalcogens. Special care was taken to obtain concentration profiles under identical collection conditions between unannealed and annealed samples. The ³⁰Si signal was simultaneously recorded in order to determine the surface position and to correct for detector efficiency variations in time. This method allowed us to determine the absolute concentration and the concentration profile to within about 10% (observed variation between nominally identical samples). Depth calibration was achieved by measuring the depth of the post-analysis crater with a Tencor Stylus profilometer, assuming a constant sputtering rate. Transmission electron microscopy (TEM) was performed on

two different microscopes: (1) a Philips CM12 operated at 120 kV for the observation of possible precipitated phases and (2) a JEOL 2010F High Resolution (HR) electron microscope equipped with a field emission gun operating at 200 kV for nanocluster structure determination.

3. Results

Annealing temperatures and durations were chosen in order to have measurable concentration profile changes (Fig. 1). S and Se diffusion profiles are very similar: the bulk of the implanted element does not move at all, while a diffusion tail appears below a concentration threshold involving only a few percent of the implanted species. On the contrary, no diffusion tail occurred in the case of Te, but its entire profile broadened very slowly. In all samples, less than 10% of the implanted element was lost through the interface, according to our SIMS concentration profiles. These qualitative observations may be related to the chemical properties of chalcogens in silicate glasses as discussed below.

An obvious explanation for the non-moving chalcogen fraction is that precipitation occurs. TEM experiments conducted after annealing at 890 °C for 1 h did show precipitation of a tellurium-related phase (Fig. 2(a)). A few tens of precipitates were imaged by HRTEM (Fig. 2(b)) and found to be monocrystalline. Lattice fringe spacings and observation of several zone axes fully agreed with the trigonal form P3₁21 ($a = b = 4.456$ Å, $c = 5.921$ Å) of bulk metallic tellurium in standard conditions [11]. However, for sulfur and selenium no precipitated phase was observed under TEM: the non-moving component involving these species is trapped in the glass matrix in some atomic or molecular form, the most likely candidate being polysulfides, well-known [4] to exist in S-containing glasses (see Section 4). Attempts to identify the polysulfides directly by optical absorption (OA) were unsuccessful, since the absorption coefficient (estimated with the help of values given in [4]) is about 10^{−6} (concentration 0.1 at.% and OA value through a 100 nm thickness), i.e., some two orders of magnitude lower than the detection limit of OA spectrometers.

We may assume that the fast-moving component of S and Se deserved in our experiments is in equilibrium with the non-moving one. In the case of sulfur, for example, this equilibrium could be formally written:



In semilogarithmic coordinates of (Fig. 1), the fast-diffusing species exhibit a parabolic tail on the large depth side of the concentration profile. Hence, we can use the classical diffusion equation:

Table 1
Implantation and annealing parameters

	S	Se	Te
E (keV)	100	210	300
Fluence ($\times 10^{15}$ at. cm ^{−2})	2	1.5	1.4
Annealing time (h)	1		
Annealing temperature (°C)	800–950		

E is the implantation energy.

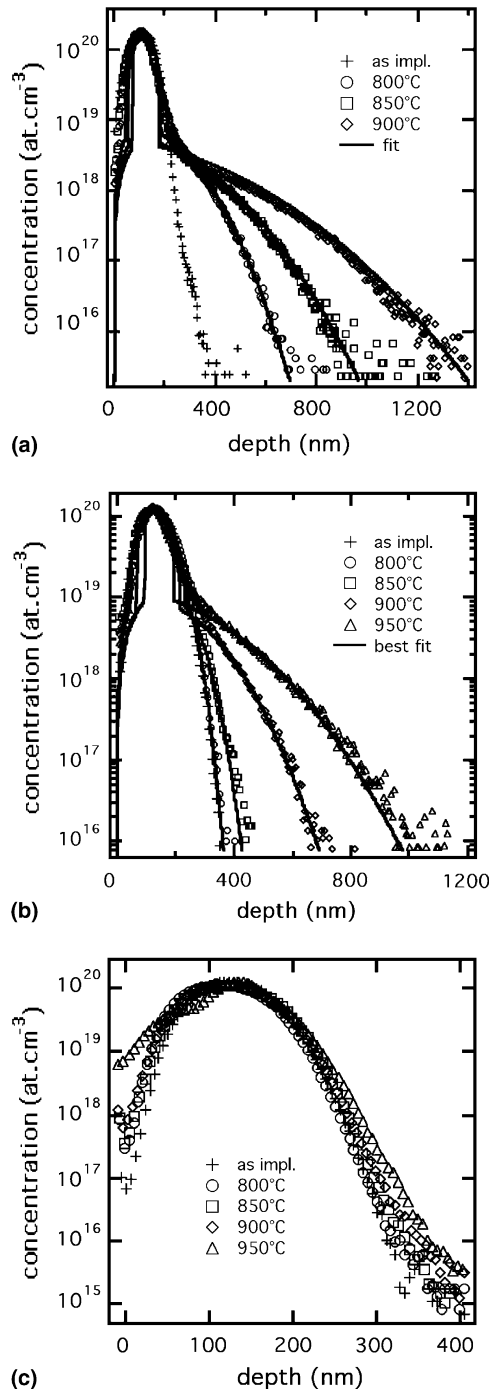


Fig. 1. Concentration profile measured by SIMS, for thermal treatments (annealing duration is 1 h) given in the figures. Graphs (a), (b), (c) are respectively for sulfur, selenium and tellurium. Note that depth scales are different in the three cases. In the case of sulfur and selenium, the continuous line is the best fit of the experimental profile by the diffusion model explained in text. The fitting procedure was conducted only on the Gaussian tail of the concentration profiles (depth > 350 nm).

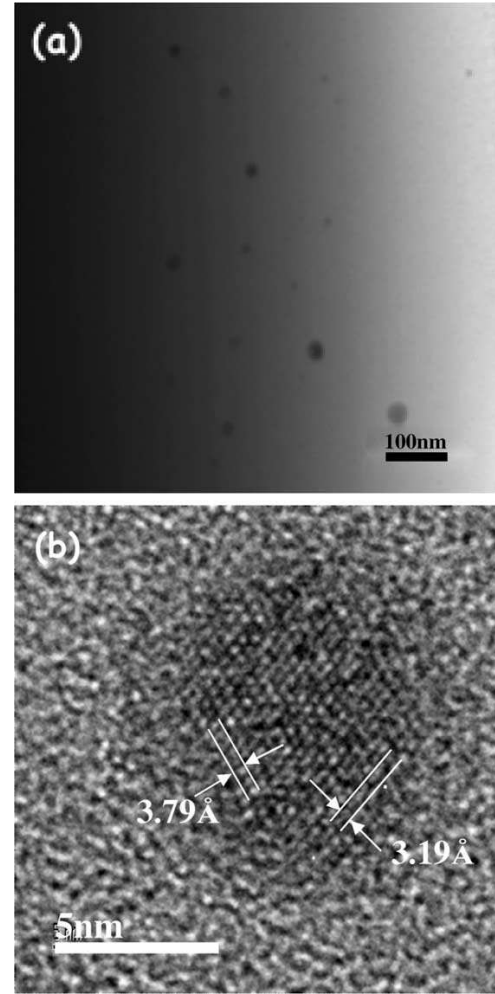


Fig. 2. (a) TEM image of Te implanted pure silica (300 keV, 1.35×10^{15} at. cm $^{-2}$, annealed at 890 °C/1 h) showing the existence of a precipitated phase. The right side of the image is the SiO $_2$ surface. (b) [1123] axis zone HRTEM image of a metallic tellurium nanocrystal. Lattice spacing are given $\pm 2\%$.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c, \quad (2)$$

where c is the dopant concentration, D the diffusion constant, and t is the duration of the experiment. The diffusion coefficient can be expressed assuming thermal activation:

$$D = D_0 \exp(-E_A/k_B T), \quad (3)$$

where E_A is the activation energy, T the temperature, k_B the Boltzmann constant and D_0 is the frequency factor. The assumptions of the simulation are the following:

- The diffusing medium is homogeneous. In particular, we do not take into account possible modifications of the near-surface region (e.g. presence of H $_2$ O).

- The projected range of the implanted elements is around 130 nm, while concentration profiles after annealing are significantly broader. The influence of the annealing ambient on the SiO₂ surface cannot be neglected. Chalcogens are known to be very volatile; as anneals are carried out under a dry N₂ flux, we assume that sulfur or selenium oxides diffusing to the surface evaporate rapidly. This is consistent with experiments in which the concentration of S and Se is low at the glass surface. Therefore we choose absorbing conditions at the interface: $c(z=0, t)=0$ for every t . Due to the trapping of most of the S/Se within the implanted profile, we assume that there is no correlation between the diffusion behaviors on either side of the depth distribution.
- Equilibrium reaction (1) is assumed to hold. It involves reduced (immobile) chalcogens and an oxidized form whose diffusion is simulated here. Diffusion occurs as long as the concentration is below a threshold c_0 , which is interpreted as the equilibrium concentration of the oxidized form in the presence of the reduced form.
- Finally, the experimental as-implanted concentration profiles are the initial profiles for the calculation.

The model's adjustable parameters are the diffusion coefficient D and the equilibrium concentration c_0 . Fig. 3 gives a snapshot of the calculated concentration profile after 1 h diffusion at 850 °C. The experimental

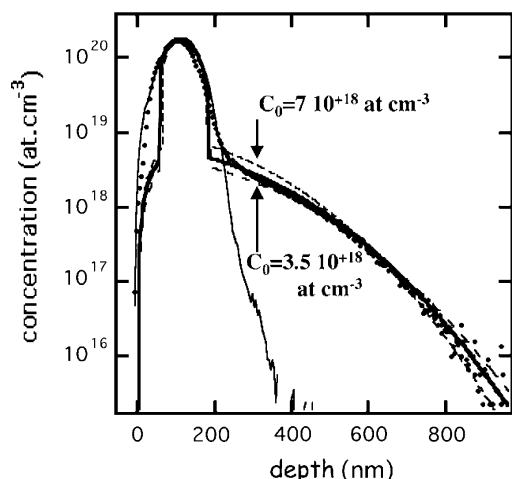


Fig. 3. Example of calculation according to the model proposed in text. Dotted line is the initial sulfur concentration profile as can be determined by SIMS and plain line is the result of the calculation with given parameters $D = 6.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $C_0 = 4.6 \times 10^{+18} \text{ at. cm}^{-3}$. Dashed lines are the results of calculation for ($D = 7.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_0 = 3.5 \times 10^{+18} \text{ at. cm}^{-3}$) and ($D = 5.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_0 = 7 \times 10^{+18} \text{ at. cm}^{-3}$). In all cases duration is fixed to 1 h. Results of calculation can be compared to experiment (symbol: 850 °C/1 h annealing).

features are qualitatively reproduced: a large non-moving solute fraction, together with a fast-diffusing one whose concentration profile is reasonably approximated by a Gaussian diffusion tail. However, the concentration profile near the equilibrium concentration threshold is not adequately modeled, presumably because: (a) equilibrium cannot be reached in a time much shorter than the diffusion time; (b) there is actually a spread of equilibrium concentrations (rather than a unique concentration value), corresponding to multiple equilibria between oxidized sulfur and polysulfides of various nuclearities; (c) there is a varying glass environment around sulfur species. We therefore, restrict our adjustment of the concentration profile in Fig. 1 to the diffusion tail (in practice $z > 350 \text{ nm}$). The fitting parameters are given in Tables 2 and 3: equilibrium concentration C_0 values vary around mean values of 80 appm for S and 140 appm for Se. Chalcogens differ from oxygen in that they tend to form chains rather than non-bridging bonds. Since Si- (S, Se, Te) bonds are weaker than Si-O bonds [3], oxygen replacement by a chalcogen in silicate glasses is low. We emphasize that, for the reasons listed above, the values of C_0 are only indicative.

The thermal evolution of the diffusion coefficient can be fitted by an Arrhenius law (Eq. (2) and Fig. 4), leading to $D(\text{S}) = 6 \times 10^{-5} \exp(-2eV/k_B T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D(\text{Se}) = 2 \times 10^3 \exp(-4eV/k_B T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. These values are only indicative, as discussed below.

Table 2

Diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) of S and Se according to an elementary diffusion model (see text)

T (°C)	$D(\text{S})$	$D(\text{Se})$
800	$(2.5 \pm 0.6) \times 10^{-14}$	$(4 \pm 3) \times 10^{-16}$
850	$(6.4 \pm 0.6) \times 10^{-14}$	$(3 \pm 1.5) \times 10^{-15}$
900	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-13}$	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-14}$
950	–	$(6.8 \pm 0.7) \times 10^{-14}$
E_a	$2 \pm 0.4 \text{ eV}$	$4 \pm 0.8 \text{ eV}$

Because of the limited temperature range and diffusion coefficient value uncertainty, the 'activation energy' E_a is approximate. Its significance is discussed in the text. Error bars do not include modelling uncertainties.

Table 3

Equilibrium concentration (at. cm^{-3}) of S and Se according to the diffusion model in text

T (°C)	$C_0(\text{S})$	$C_0(\text{Se})$
800	6×10^{18}	9.0×10^{18}
850	4.6×10^{18}	9.0×10^{18}
900	4.2×10^{18}	8×10^{18}
950	–	10^{17}
$\langle C_0 \rangle$	80 ppm	140 ppm

Values in italics are extrapolated from higher temperatures, in order to estimate the diffusion constant. $\langle C_0 \rangle$ is the average equilibrium concentration in atomic ppm (SiO₂: $6.5 \times 10^{+22} \text{ at. cm}^{-3}$, 2.17 g cm^{-3}). Error bars do not include modelling uncertainties.

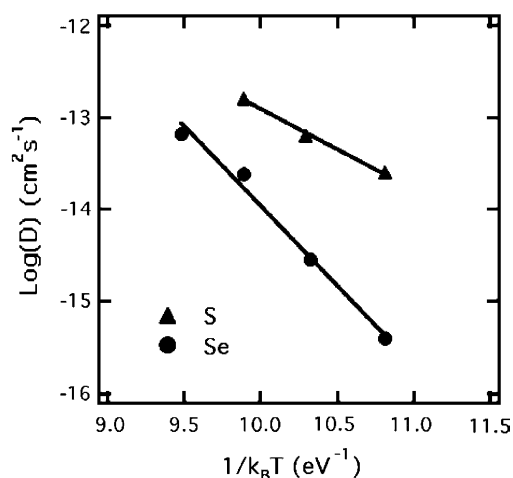


Fig. 4. Arrhenius plot of the diffusion coefficients found for S and Se (see Table 1). Straight lines are the adjustment of experimental values by Eq. (2).

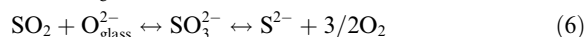
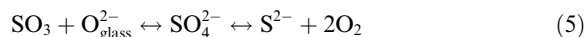
4. Discussion

The detailed mechanisms of ion diffusion in glass are still under discussion [2]. They depend on the specific glass structure, the nature of the solute (ionic or neutral for example), its interactions with the network formers, etc. In the case of moving ions (and of neutral solutes), some correlation was found between the ionic size and the diffusion coefficient, provided that the ions carried the same charge. As expected, ions with a large ionic radius move more slowly than smaller ones [12,13].

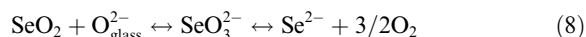
Tellurium is known to occur mainly in its elemental form in silicate glasses: its low solubility and high boiling point (1390 °C) favor precipitation. Tellurates (oxidation state +VI) are decomposed by SiO₂, and polytellurides (negative oxidation states) may be formed in glasses but are unstable on reheating [14]. Our Te diffusion data may then be explained in the following way: whatever the state of tellurium after implantation, heating at temperatures above 800 °C tends to reduce or oxidize tellurium to its elemental form, which partly precipitates (Fig. 2). Its atomic radius (about 130 pm) is at least three times bigger than the natural voids of silicate glasses and this hinders its ability to move very fast. The slow broadening of the tellurium profile is only indirectly related to metallic Te mobility in pure silica, since some precipitation occurs. Hence, our model assumptions do not apply to the measured Te concentration profiles.

On the other hand, Se and S are easily encountered in different oxidation states: mainly +IV and +VI but also -II, and in the elemental form for Se. Sulfur in silicate glass can be in either reduced or oxidized redox states [15–18]. Schreiber [15] has verified that sulfur is progres-

sively dissolved in silicate glasses according to the following redox reactions:



The sulfites (SO₂/SO₃²⁻) and sulfates (SO₃/SO₄²⁻) can be found under oxidizing conditions, whereas reducing conditions favor sulfides (S²⁻). Pure silica being an acidic glass favors the oxidized form, which is always very mobile in glass melts [3]. The amount of sulfur that can be dissolved into a glass depends on the redox conditions, but always remains low (typically 0.1–1 wt% in a borosilicates melt [13,16]). In the (-II) oxidation state, sulfur is known to form polysulfides: these structures contain several ions (Pauling ionic radius: $r(\text{S}^{2-}) = 184$ pm) bound together, hence excluding diffusion of this chemical form. We conclude that the non-moving fraction of S observed in our experiments is in the -II oxidation state, whereas the fast moving species are in the +IV/+VI state. There are much less data on Se oxidation state in silicate glasses [19]. To some extent, it is analogous to the case of sulfur: Se can exist as polyseLENIDES and but also in elemental form: both are too big ($r(\text{Se}^{2-}) = 198$ pm, $r(\text{Se}) = 120$ pm) to move easily in pure silica. According to the above-mentioned authors, in silicate glasses the elemental form remains in solution in the atomic state rather than as precipitates. The most probable oxidized form should be +IV. Similar redox reactions can be written:



We conclude that the non-moving proportion of Se observed in our experiments is in the -II or 0 oxidation state, whereas the fast moving species is in +IV state.

At first sight, the large diffusion constants of S (+IV/+VI) and Se (+IV) listed in Table 1 may appear to be correlated to the small ionic radii of the respective ions: $r(\text{S}^{4+}) = 50$ pm; $r(\text{S}^{6+}) = 30$ –40 pm; $r(\text{Se}^{4+}) = 64$ pm; $r(\text{Se}^{6+}) = 40$ –60 pm are comparable to the size of silica voids. The faster diffusion of sulfate/sulfite ions compared to that of selenite may be related to their smaller sizes. However, we have seen above that the most probable chemical form of oxidized form of sulfur or selenium in oxide glasses is in association with oxygen. This is confirmed by EXAFS studies [20] of the Se environment in silicate glasses, showing strong covalent bonding to the matrix oxygen in Na₂SeO₃ units. The diffusion of the oxidized form therefore involves molecular units whose size is much bigger than the network interstices: it should not be fast, if a simple picture of non-interacting species moving through a more or less open network were adequate. Our point is that the diffusing units contain oxygen; the latter being ubiquitous in the

glass, mobility probably involves exchanges with network oxygen and corresponding rearrangements of X–O (X = S, Se) bonds, as in molecular oxygen diffusion [21]. Molecules (in our case SO_x or SeO_x) potentially having chemical interactions with the matrix via oxygen bonding, have more complex diffusion mechanisms that cannot be simply correlated to sizes or bond enthalpies. A consequence of this interpretation is that the simple Arrhenius analysis given above provides a very oversimplified view of the diffusion process, and that the corresponding diffusion and solubility values deduced from it – although useful as empirical guides – are definitely only indicative.

5. Conclusion

We have measured diffusion and solubility properties of chalcogens in pure silica in the temperature range 800–950 °C by SIMS profiling. Due to its metallic character, tellurium moves very slowly and tends to precipitate upon annealing. On the other hand, sulfur and selenium have a slightly soluble (of the order of 100 ppm atomic) but very mobile form, likely in their oxide form (SO_3 and SeO_2). A significant proportion of S (respectively Se) above the equilibrium concentration threshold may be in the polysulfide (respectively polyselenide) form, and thus practically immobile. Our experiments emphasize that the chalcogens' chemical interactions with the glass host crucially affect their diffusion properties.

Acknowledgements

We are grateful to O. Kaitasov and S. Collin for assistance with ion implantation and TEM sample pre-

paration. We thank C. Ricolleau for providing access to HRTEM facilities.

References

- [1] V.A. Zhabrev, S.I. Sviridov, *Glass Phys. Chem.* 29 (2) (2003) 140.
- [2] R. Terai, R. Hayami, *J. Non-Cryst. Solids* 18 (1975) 217.
- [3] M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Elsevier Science, New York, 1984, p. 524.
- [4] W.A. Weyl, *Colored Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield, 1992, p. 237.
- [5] J.E. Shelby, *Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts*, ASM International, 1996, p. 191.
- [6] S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Nanocrystals*, Cambridge University, Cambridge, 1998, p. 55.
- [7] R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, F. Jomard, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 216 (2004) 402.
- [8] C.J. Kuehmann, P.W. Voorhees, *Metall. Mater. Trans. A* A27 (1996) 937.
- [9] J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 189 (1981) 193.
- [10] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1985.
- [11] C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *Acta Crystallogr. C* 45 (1989) 941.
- [12] W. Chengyu, Z. Xuelu, *Glass Technol. Ber.* 60 (9) (1987) 324.
- [13] C. Rüsel, *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991) 169.
- [14] see M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Elsevier Science, New York, 1984, p. 554.
- [15] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, P.G. Leonhard, K.K. McManus, *Glass Technol. Ber.* 60 (12) (1987) 389.
- [16] M.R. Carroll, M.J. Rutherford, *J. Geophys. Res.* 90 (1985) C601.
- [17] R. Pyare, P. Nath, *Glass Technol.* 27 (1) (1986) 21.
- [18] R.G.C. Beerkens, K. Kahl, *Phys. Chem. Glasses* 43 (4) (2002) 189.
- [19] see M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Elsevier Science, New York, 1984, p. 544.
- [20] A. Ramos, C. Levelut, J. Petiau, *J. Non-Cryst. Solids* 151 (1992) 13.
- [21] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, A.L. Fritchman, D.S. Goldman, H.A. Schaeffer, *Phys. Chem. Glasses* 27 (4) (1986) 152.



How chemistry affects the ion beam synthesis of PbS nanocrystals

R. Espiau de Lamaestre ^{a,b,*}, H. Bernas ^a, Ch. Ricolleau ^c, J. Majimel ^d

^a CSNSM/CNRS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Campus, France

^b Fontainebleau Research Center, Corning SA, 77210 Avon, France

^c LPS/CNRS, 75231 Paris Cedex 5, France

^d CECM/CNRS, 94407 Vitry-sur-Seine, France

Available online 21 October 2005

Abstract

Solid state chemical reactions involving the multiple oxidation states of sulfur are shown to dominate the synthesis of PbS nanocrystals in pure silica via co-implantation and annealing. The formation of PbSO₄ as well as PbS nanocrystals and small amorphous clusters is evidenced, and related to atomic transport occurring during annealing. A mechanism is proposed.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 85.40.Ry; 78.67.-n; 61.46.+w; 61.14.-x

Keywords: Implantation; TEM; SIMS; PbS nanocrystal; Oxidation state

1. Introduction

The optical properties of narrow-gap semiconducting nanocrystals such as PbS in glass or silica are of considerable current interest, as regards both basic physics [1] and applications [2]. PbS nanocrystals have been synthesized in glasses by introducing the components of the nanocrystals directly into the melt, cooling and subsequently heating to promote some control over nanocrystal growth [3]. Nanocrystalline PbS was also synthesized by high fluence ($2.5\text{--}7.5 \times 10^{16}$ at. cm⁻², Pb at about 300 keV and S at about 80 keV) co-implantation of Pb and S into pure silica and annealing at 1000 °C [4–7], but the size distribution was large and bimodal. The present work offers an explanation of the latter results. We show that the nucleation and growth of PbS nanocrystals are largely determined by Pb and S redox properties in silica. In crystalline PbS, the formal oxidation state of Pb is usually (+II), that of S (–II).

On the other hand, Pb in glasses is commonly in the (+II) oxidation state, whereas S oxidation states range from (–II) to (+VI). A whole range of chemical reactions can therefore combine sulfur with Pb (and/or preexisting PbS clusters) to form PbS nanocrystals, threatening growth control. We show that ion implantation cannot circumvent the chemical interaction between the implanted elements and the host, and that this interaction is crucial in the early stages of growth.

2. Experimental

Pure silica was co-implanted with S (100 keV, 2×10^{15} at. cm⁻²) and Pb (480 keV, 2×10^{15} at. cm⁻²), with the IRMA facility [8]. Diffusion and solubility properties were monitored by SIMS profiling after systematic sample anneals ranging from 800 to 900 °C in a quartz tube furnace under dry N₂. Both medium and high resolution transmission electron microscopy (TEM) was performed on the samples, as well as photoluminescence (PL) experiments with a 488 nm/365 mW argon laser chopped at 53 Hz and PL signal detection by a cooled PbS detector using a lock-in amplifier.

* Corresponding author. Address: CSNSM/CNRS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Campus, France. Tel.: +33 16915 5262; fax: +33 16915 5268.

E-mail address: espiau@csnsm.in2p3.fr (R. Espiau de Lamaestre).

3. Results and discussion

After co-implantation and annealing at 850 °C for 1 h, TEM (Fig. 1(a)) revealed the growth of large contrasted precipitates surrounded by numerous small ones (size < 2 nm). Annealed samples exhibited a strong PL in the wavelength range 1.2–2.2 μm (Fig. 2), shifting to higher wavelengths at longer anneals, hence presumably related to exciton recombination in the nanocrystals.

Two different precipitate structures were found by HRTEM: the expected cubic $Fm\bar{3}m$ ($a = b = c = 5.94$ Å) structure (Fig. 1(b)) and a structure with spacing close to $d = 2.75$ Å, observed in 1/5 of the precipitates. An axis zone showed this lattice spacing together with two directions of order two and an extinction in one of them (Fig. 1(c)). We ascribe it to the orthorhombic $PbSO_4$ phase (space group $Pbnm$, $a = 6.959$ Å, $b = 8.482$ Å, $c = 5.398$ Å) [9]. In $PbSO_4$, sulfur is in the (+VI) formal oxidation state, whereas in PbS it is in the (−II) state. About 40% of observed precipitates are polycrystalline and mostly $PbSO_4$. The latter composition is favored by the simultaneous existence of different sulfur oxidation states (+VI/−II) during nanocrystal formation, polycrystallinity being due to fast quenching from melted nanocrystals after anneal.

Numerous small clusters of size <2 nm are found: they exhibit no lattice fringes under HRTEM, indicating that they are amorphous; their chemical nature is unknown. They are separated from the $PbS/PbSO_4$ nanocrystals by a depleted layer (not shown), suggesting that small clusters dissolve progressively, contributing to the growth of surrounding larger $PbS/PbSO_4$ nanocrystals. No PL is detected at wavelengths below 1 μm (Fig. 2), confirming the absence of small PbS nanocrystals.

We have shown elsewhere [10] that PbS ($PbSO_4$) precipitation is controlled by the less-concentrated element (either Pb or S, O being ubiquitous in silica), and that the diffusion behavior of sulfur depends strongly on its redox state. Most implanted sulfur atoms are in the immobile (−II) state, a small proportion being in the very mobile (+VI) state. The latter is responsible for growth outside of the implanted profile, i.e. partial loss of growth depth control. This difference in mobility, originating from chemical interactions of sulfur with the silica host, leads to multiple chemical routes for the synthesis of PbS as exemplified by the formation of $PbSO_4$ nanocrystals. Reduced (−II) sulfur has the same oxidation state as in PbS , but is not very mobile since it is usually in polysulfide form in oxide glasses [11]; hence, it is not obvious that it participates directly in PbS growth reactions.

We propose the following scenario for initial growth. The numerous small, amorphous clusters observed prior to nanocrystal growth could be chemical combinations of Pb and polysulfides. The latter's low mobility inhibits nanocrystal growth. When SO_3 diffusion sets in (higher annealing temperatures/longer annealing times), growth of PbS and/or $PbSO_4$ occurs by the reactions: $PbO + SO_3 \rightarrow PbSO_4 \leftrightarrow PbS + 2O_2$ or $PbO + SO_3 \rightarrow PbS + 2O_2$.

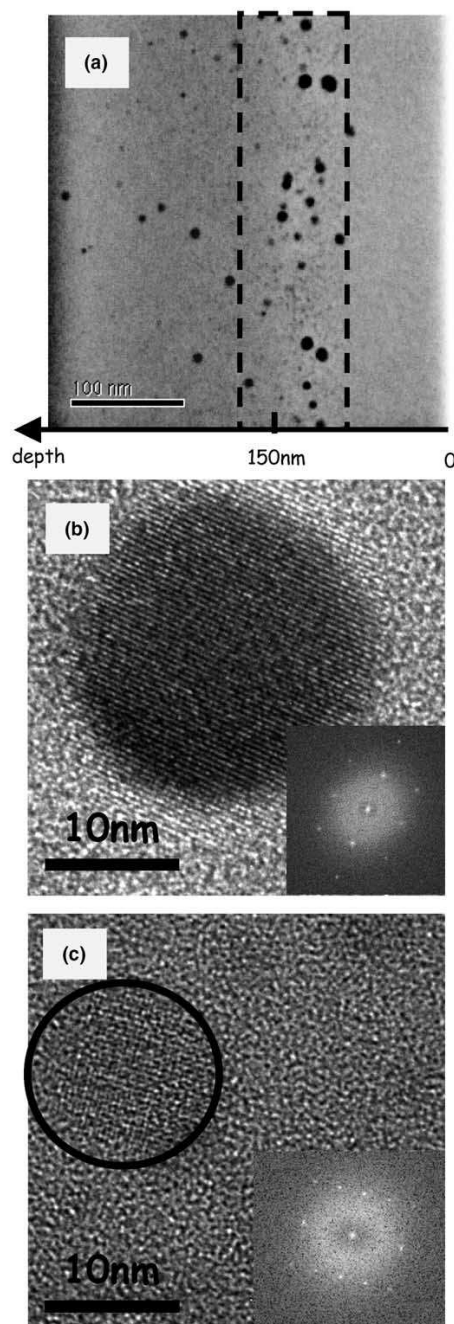


Fig. 1. (a) TEM image of Pb + S co-implanted silica, after annealing at 850 °C for 1 h. Hatched lines show the implanted depth range. Precipitates outside of this zone are due to sulfur diffusion (see text and [9]). (b, c): HRTEM images from Pb and S co-implanted sample annealed at 850 °C for 1 h; (b) [100] axis zone image of a cubic PbS nanocrystal. Inset is the image FFT; (c) [120] axis zone image of orthorhombic $PbSO_4$ nanocrystal. Inset is the image FFT.

The freed oxygen help to dissolve polysulfides into mobile SO_3 groups (e.g. $S^{2-} + 2O_2 \rightarrow SO_3 + O_{glass}^{2-}$), which may

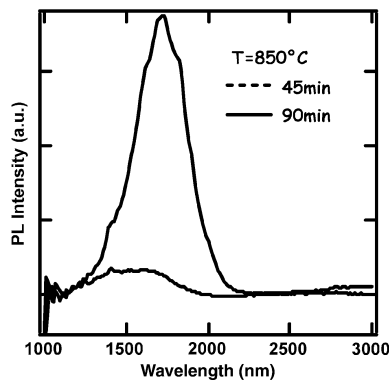


Fig. 2. PL spectra of Pb + S co-implanted silica annealed at 850 °C for different times.

then participate in growth. This is consistent with progressive dissolution of small amorphous precipitates into surrounding nanocrystals. Nucleation of PbS/PbSO₄ would then be controlled by the dissolution kinetics of the amorphous clusters, and this may account both for the observed nanocrystal size distribution broadening and for the difference between initial implant profiles and final nanocrystal depth distribution.

4. Conclusions

We have shown that controlling compound semiconductor nanocrystal formation by implantation is not straightforward, and cannot rely simply on initial implantation profiles and nonequilibrium states. One has to consider: (i) the diffusion properties of the individual components – for example in our case, the fact that sulfur has at least two different oxidation states with very different mobilities; (ii) the diffusion interactions (through their chemical affinity) between the two components of the nanocrystals; (iii)

chemical reactions between the nanocrystal and host components (notably oxygen). The second effect may be emphasized at higher implantation fluences, due to steeper concentration gradients. Similar redox and diffusion effects are likely also important in other chalcogenide nanocrystals' syntheses by ion implantation.

Acknowledgment

We are grateful to O. Kaitasov and S. Collin for assistance with ion implantation and TEM sample preparation.

References

- [1] S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, 1999.
- [2] For example, G. Tamulaitis, V. Gulbinas, G. Kodis, A. Dementjev, L. Valkunas, I. Motchalov, H. Raaben, *J. Appl. Phys.* 88 (1) (2000) 178.
- [3] N.F. Borelli, D.W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 25.
- [4] A. Meldrum, S.P. Withrow, R.A. Zuhr, C.W. White, L.A. Boatner, J.D. Budai, I.M. Anderson, D.O. Henderson, M. Wu, A. Ueda, R. Mu, *Microcrystall. Nanocrystall. Semicond.* 1998 (1999) 317.
- [5] A. Meldrum, E. Sonder, R.A. Zuhr, I.M. Anderson, J.D. Budai, C.W. White, L.A. Boatner, D.O. Henderson, *J. Mater. Res.* 14 (12) (1999) 4489.
- [6] C.W. White, J.D. Budai, A.L. Meldrum, S.P. Withrow, R.A. Zuhr, E. Sonder, A. Puzosky, D.B. Geohegan, J.G. Zhu, D.O. Henderson, *Atomistic Mechanisms in Beam Synthesis and Irradiation of Materials*, Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA, 1999, p. 399.
- [7] A. Meldrum, C.W. White, L.A. Boatner, I.M. Anderson, R.A. Zuhr, E. Sonder, J.D. Budai, D.O. Henderson, *Nucl. Instr. and Meth. B* 148 (1999) 957.
- [8] J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, *Nucl. Instr. and Meth.* 189 (1981) 193.
- [9] M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa, S.I. Iwai, *Am. Mineral.* 63 (1978) 506.
- [10] R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, F. Jomard, *Nucl. Instr. and Meth. B* 216 (2004) 402.
- [11] M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Elsevier Science, New York, 1984, p. 524.

Synthesis of Lead Chalcogenide Nanocrystals by Sequential Ion Implantation in Silica

R. Espiau de Lamaestre,^{†,‡} J. Majimel,[§] F. Jomard,^{||} and H. Bernas^{*,†}

CSNSM/CNRS, Université Paris Sud, 91405 Orsay Campus, France, Fontainebleau Research Center, Corning SAS, 77210 Avon, France, CECM/CNRS, 94407 Vitry-sur-Seine, France, and LPSC/CNRS, 92195 Meudon Cedex, France

Received: May 23, 2005; In Final Form: July 18, 2005

Lead chalcogenide (PbS, PbSe, and PbTe) nanocrystals were synthesized by sequential implantation of Pb and one of the chalcogen species into pure silica. The implantation energy and fluence were chosen so that the implantation profiles practically overlap at a depth ≈ 150 nm with a maximum concentration of about 0.3 atom %. Annealing for 1–8 h at 850–900 °C triggers nanocrystal growth, which is monitored by high-resolution (HRTEM) and conventional transmission electron microscopy (TEM), secondary-ion mass spectrometry (SIMS), and Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Striking differences are found in the depth distributions and microstructures of the resulting nanocrystals. We show that the differing chemical interactions of Pb and chalcogens (between each other and with silica) play a crucial role in chalcogenide nucleation and growth. Using available information on chalcogen redox states in silicate glass, we propose a nonclassical nucleation and growth mechanism consistent with our experimental results. The complex chemistry involved at the microscopic level is shown to impair control over the nanocrystal size distribution. Finally, PbS nanocrystal-doped silica is shown to emit intense photoluminescence (PL) in the 1.5–2 μ m wavelength range, an effect that we relate to the above nucleation and growth scheme.

1. Introduction

Lead chalcogenide nanocrystals have been synthesized in glasses by various routes. The earliest one consists of introducing the components directly into the glass melt. After pouring and cooling of the glass, subsequent heating promotes a more or less controlled growth of nanocrystals. The method has been successfully applied to chalcogenide nanocrystal synthesis in various types of glasses: PbS (silicate glass),¹ PbSe (phosphate glass),^{2,3} and PbTe (borosilicate⁴ and silicate⁵ glasses). Synthesis control can usually only be achieved in rather limited composition and temperature ranges.

An apparently efficient way to overcome compositional limitations is to use the ion implantation technique to force solubility in any desired matrix. The use of ion beams with controlled energy and fluence obviously provides control over the initial dopants' depth distribution and concentration. Does it also lead to control over nanocrystal sizes and spatial distributions after the required postimplant annealing? Only PbS nanocrystal synthesis had been reported so far, via sequential implantation of Pb and S at high fluences ($2.5\text{--}7.5 \times 10^{16}$ at·cm⁻²) into pure silica, followed by annealing at 1000 °C.^{6–9} However, the size distribution was often found to be bimodal and uncontrolled. It is improved when going to low doses,⁷ but size distributions remain rather broad and close to a log-normal shape. We have shown¹⁰ that such lack of control must be related to the chemical interaction of sulfur with pure silica, which strongly influences S diffusion properties¹¹ as well as the

composition and structure of growing nanocrystals.¹² Here, we extend our previous studies of PbS formation to other ion implantation and annealing conditions and study PbSe and PbTe nanocrystal formation conditions as well. We show that the growth characteristics (crystalline structure, precipitation depth) of lead chalcogenide nanocrystals grown by annealing of sequentially implanted pure silica may be interpreted in terms of differences in the chalcogen chemical properties. We offer answers to the following questions: What is the chemical nature of the chalcogenide nanocrystals formed in this way? What is their nucleation mechanism? What is the influence of the chalcogen chemical state(s) on growth, and especially on size and depth control?

2. Chemistry of Chalcogens and Chalcogenides in Glasses

The chalcogen formal redox states generally range from –II to +VI, depending on the concentration and redox interaction with their host.¹³ Such effects dominate in implanted glasses despite the latters' initially nonequilibrium character, simply because nanocrystal formation requires annealing at sufficiently high temperatures. Although they are in the same column of the periodic table, chemical properties vary when switching from S to Se, and even more so from Se to Te. Under given redox conditions (glass composition, temperature, and composition of the annealing atmosphere), they will be present in differing states. In silicate glasses, S may be found in –II to +VI redox states, whereas Se and Te are in –II, 0, and +IV states. Oxidized forms are usually very mobile and volatile (e.g., the glass transition temperatures of SeO₂ and TeO₂ are, respectively, 317 °C and 450 °C). Reduced –II forms are usually encountered as polychalcogenides, thus hindering their potential diffusion, and Te very often occurs as metallic precipitates. Among the three chalcogens, S is the one that has been most studied¹⁴ for technological reasons.

* Corresponding author. E-mail: bernas@csnsm.in2p3.fr. Telephone: +33 16915 5222. Fax: +33 16915 5268.

[†] CSNSM/CNRS, Université Paris Sud.

[‡] Fontainebleau Research Center, Corning SAS.

[§] CECM/CNRS.

^{||} LPSC/CNRS.

TABLE 1: E Is the Implantation Energy, R_p the Projected Range, and fwhm the Full Width at Half-Maximum of the Implantation Profile, According to SRIM Simulations.^a

	S	Pb	Se	Te	Pb
E (keV)	100	480	210	300	480
fluence (10^{15} at·cm ⁻²)	2.2	1.4	1.5	1.35	1
R_p (nm)	136	144	141	140	144
fwhm (nm)	108	67	101	87	67
max concentration (atom %)	0.30	0.30	0.21	0.23	0.22
annealing time (h)	1				
annealing temperature (°C)	800–950				

^a Also listed are the maximum concentrations at depth R_p , assuming an atomic density 6.5×10^{22} at·cm⁻³ (i.e., 2.17 g·cm⁻³) for SiO₂.

The influence of these chemical properties on the chalcogen diffusion properties is quite drastic.¹¹ The behavior of implanted Se is somewhat similar to that of implanted S, with the overwhelming fraction being in the immobile reduced form, while a small oxidized fraction (concentration below 100 appm) is very mobile. However, the oxidized form of Se may actually be in the +IV redox state (SeO₂), whereas that of S is more likely in the +VI state (SO₃),¹³ and their diffusion coefficients differ by one to 2 orders of magnitude, that of oxidized selenium being lower than that of oxidized sulfur.¹¹ Implanted Te is mainly in the atomic state and precipitates as Te metal upon annealing.¹¹ Because of their chemical interaction, chalcogen motion in turn has a major effect on Pb motion. As first shown in ref 12 and 15, the chemical state of sulfur not only determines the chemical nature of the precipitated phase but also the depth distribution of the nanocrystals via the Pb–chalcogen correlated diffusion properties. This is detailed below. We consequently expect, and find, significant differences in nucleation and growth behavior depending on the chalcogens that combine with Pb.

3. Experimental Section

It was previously shown^{6–9} that PbS cluster nucleation and early growth occur during implantation above concentrations around 10^{21} at cm⁻³. We thus restrict our studies to lower concentrations so as to observe precipitation from the earliest stage and also to enhance experimental accuracy in depth and radius distribution determination.

Pure Corning silica was sequentially implanted with Pb and one of the chalcogens at concentrations well below the aforementioned threshold (Table 1). Implantations were performed with the IRMA facility¹⁶ at CSNSM. Using the standard SRIM code,¹⁷ energies (and fluences) were chosen so that the projected range (and concentration at maximum) of both lead and the chalcogen would coincide. Rutherford backscattering (RBS) experiments were performed in a number of cases, using the ARAMIS accelerator¹⁸ at CSNSM with 1.2 MeV He, to determine Pb profiles. Such measurements also allowed us to check the Pb implanted fluence, which was systematically 30–40% higher than expected from ion current measurements during implantation, presumably due to sample charging effects. After implantation, samples were annealed in a quartz tube furnace at temperatures ranging from 800 to 900 °C for 1 h, under dry N₂ atmosphere, in order to minimize compositional changes in the glass during the anneal. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) was performed with a Cameca IMS 4F probe at LPSC using a Cs⁺ primary beam. Secondary ion signals were detected using an electron multiplier. The ³⁰Si signal was simultaneously recorded in order to determine the surface position and to correct for detector efficiency. Depth calibration was achieved by postanalysis crater depth measurements with a Tencor Stylus profilometer, assuming a constant sputtering rate. Transmission

electron microscopy (TEM) was performed on (1) the CSNSM Philips CM12 microscope operating at 120 keV in order to observe the nanocrystal phases, radii, and depth distribution according to a procedure described elsewhere,¹⁰ and (2) the CECM JEOL 2010 high-resolution electron microscope (HREM) equipped with a field emission gun operating at 200 kV for crystallographic structure identification. To compare the elemental depth distribution as deduced from SIMS with the element concentration in the nanocrystal distribution, we evaluated the latter by (i) determining the radius and depth of each nanocrystal in the TEM cross-sectional micrographs, (ii) in a given depth slice, summing the nanocrystal volumes (deduced from their radius), and (iii) dividing by the average TEM cross-section thickness and the number of molecules (in crystalline form) per unit volume (19.1 PbS·nm⁻³, 17.2 PbSe·nm⁻³, 14.9 PbTe·nm⁻³, 12.6 PbSO₄·nm⁻³, 29.6 Te·nm⁻³). On a TEM micrograph, only a surface density of nanocrystals (i.e., surface concentration projected on the image plane along the direction of the electron beam) is measured. The thickness e of the cross-section sample, unless specified otherwise, was taken to be $e = 100$ nm (50–150 nm is a reasonable range of observable TEM sample thicknesses). As seen below (Figures 7–10), an error on the cross-section thickness may affect the agreement between the absolute quantities of elements as determined via TEM or SIMS, but it has no effect on the profiles and the profile modifications. Note that, in the following experiments, we used both TEM and photoluminescence to study the effect of reversing the (lead vs chalcogen) implantation sequence and found no significant differences. In the photoluminescence (PL) experiments conducted on (S + Pb) sequentially implanted samples (Section 6), an Ar laser operated at 488 nm was used for excitation; the sample's PL was collected by an optical fiber and dispersed by a Jobin Yvon TRIAX 320 spectrograph. The signal was detected by a PbS detector and corrected for the entire system collection efficiency using a tungsten lamp.

4. Results

Our previously reported SIMS measurements¹⁵ revealed definite discrepancies with the as-implanted concentration profiles expected from SRIM simulations. The Pb implanted profile was 20% larger and shifted to greater depths; on the other hand, S and Se distributions were closer to the surface than expected. Annealing in the range 850–900 °C/1 h led to clustering in all sequentially implanted samples, as shown below, and the postanneal nanocrystal depth distribution extended well beyond the initial concentration profiles. The evidence for (and consequences of) annealing-induced species diffusion are the main topic of this paper.

4.1. Phase Identification. The microstructure of all observed nanocrystal types was investigated by HRTEM. Several tens of precipitates were studied in each type of sample. Our results on Pb + S implanted silica, published elsewhere,¹² revealed growth not only of PbS (S in –II redox state) but also of PbSO₄ (S in +VI redox state) nanocrystals. In this case, a large fraction of the nanocrystals was polycrystalline, sometimes containing both the PbS and PbSO₄ phases (see Figure 1).

A similar structural behavior might have been expected in the case of Pb + Se implanted silica in view of the similarities between Se and S diffusion in silica. However, all observed lattice fringes spacings and zone axis (Figure 2) fully agreed with the standard $Fm\bar{3}m$ ($a = b = c = 6.13$ Å) cubic form of PbSe. Neither PbSeO₃ nor PbSeO₄ nanocrystals were observed. Moreover, only single crystals were found. To our knowledge, this is the first report of PbSe nanocrystal synthesis by sequential implantation in pure silica.

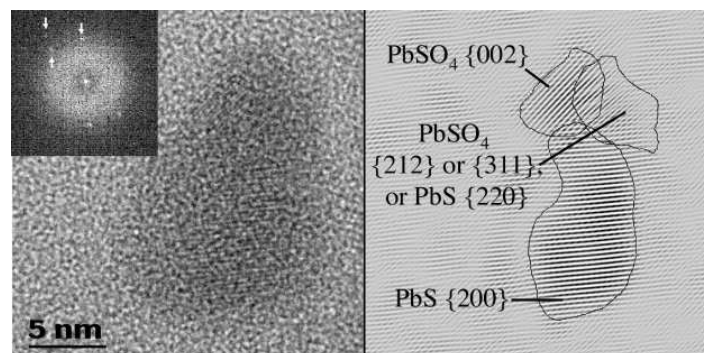


Figure 1. Example of polycrystalline PbS/PbSO₄ nanocrystal containing at least three domains differing by their interplanar distances and orientation. Inset: the FFT of the original image, showing three different couples of spots, indicating the presence of diffracting planes (arrow). In the FFT, one can filter the background so as to isolate the diffracting region corresponding to one particular couple of spots (filtered image on the left). See also ref 12.

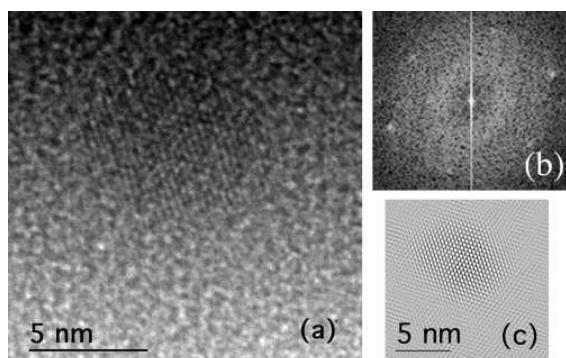


Figure 2. Zone axis [220] image of a cubic PbSe nanocrystal, showing two different interplanar distances $d_{200} = 3.06$ Å and $d_{111} = 3.54$ Å (a); FFT of the image, showing the symmetry of the zone axis (b); inverse FFT of the filtered FFT, so as to better isolate the nanocrystal lattice from the surrounding amorphous signal (c).

Structural identification in the case of Pb + Te sequentially implanted samples is not as straightforward. Almost all nanocrystals were monocrystalline (Figure 3), but phase identification by HRTEM was difficult because the interplanar distances of Te and PbTe are similar ($d_{010}^{\text{Te}} = 3.86$ Å close to $d_{111}^{\text{PbTe}} = 3.73$ Å; $d_{011}^{\text{Te}} = d_{200}^{\text{PbTe}} = 3.23$ Å; $d_{012}^{\text{Te}} = 2.35$ Å and $d_{110}^{\text{Te}} = 2.23$ Å close to $d_{220}^{\text{PbTe}} = 2.28$ Å). All our measured interplanar distances were compatible with both phases. From the zone axis symmetry, two of the nanocrystals were identified as Te, but the orientation of the majority did not allow discrimination between PbTe and Te.

4.2. Phase Evolution during Annealing. In the earlier growth stages (as soon as a PL signal is observed (see Section 6), for example, after a 30 min anneal at 850 °C) we found rather large clusters (diameter ≈ 6 nm) identified as crystalline PbS or PbSe, surrounded by very small clusters whose diameter was below 2 nm, all localized inside the implantation profile. None of these small clusters exhibited lattice fringes under HRTEM. They were presumably amorphous, and their chemical composition could not be determined. Photoluminescence (PL) experiments on the corresponding PbS samples detected no signal at wavelengths below 1 μm for any of our annealing conditions (see below, Section 6), whereas, had these small nanocrystals been crystalline PbS, we should have expected light emission in this region, according to the size–gap relation for PbS nanocrystals.¹⁹ Our TEM experiments revealed that these clusters progressively dissolved as growth proceeded, contribut-

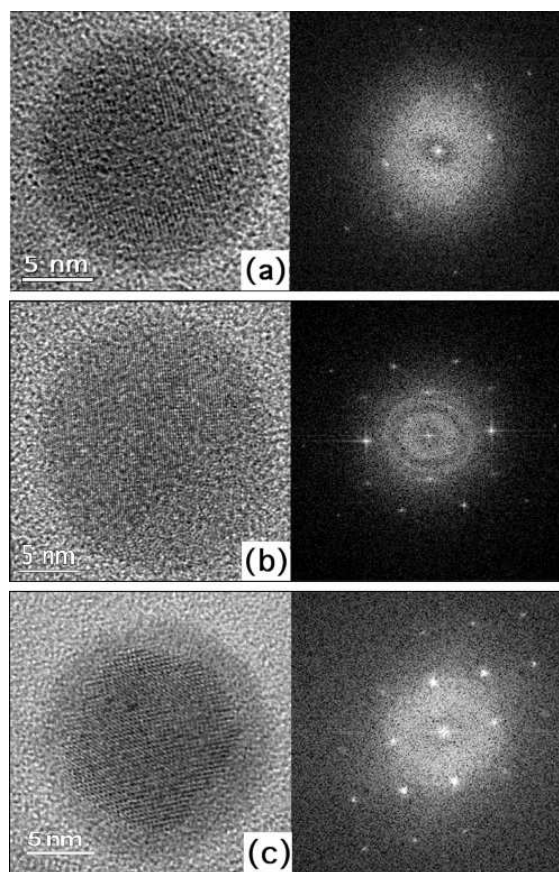


Figure 3. 3. PbTe [100] or Te zone axis (a) and (c). Te zone axis; the FFT of each image is on the right-hand side (b). In (c), the nanocrystal is probably melting under the electron beam.

ing to the growth of nearby PbS or PbSe nanocrystals (Figure 4a). Such nanocrystal growth, occurring via dissolution of preexisting amorphous clusters, is not at all typical of standard homogeneous nucleation. We suggest that it is due to the combination of chalcogen redox states in the case of PbS and PbSe (Figure 4b, see discussion in Section 5).

4.3. Postanneal Nanocrystal Depth Distribution: Influence of Chemistry. Sample annealing induced marked differences in the depth distributions of both the implanted constituents and

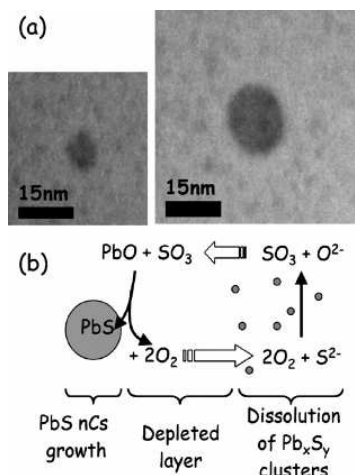


Figure 4. Pb + S sequentially implanted into silica after annealing at 850 °C/1 h. Examples of small amorphous precipitates in the depleted layer around large nanocrystals (a). Suggested mechanism of depleted layer formation (b).

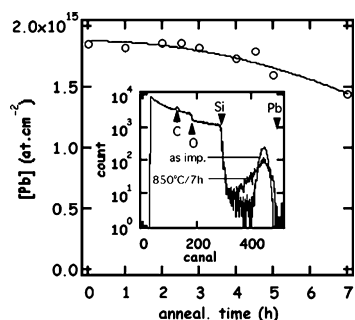


Figure 5. RBS measurement of Pb concentration ($[\text{Pb}]$) in S + Pb implanted sample with a 1.2-MeV He beam. Initial concentration was $1.88 \times 10^{15} \text{ Pb}\cdot\text{cm}^{-2}$ and decreased during annealing at 850 °C. Inset shows the RBS spectra for the as-implanted sample and after a 7 h anneal at 850 °C. Positions of the Pb, Si, O, and C surface peaks are indicated by an arrow (C was deposited before the RBS analysis so as to avoid sample charging during measurements).

the nanocrystals that they formed. RBS provided evidence (Figure 5) for very significant changes in the Pb concentration profile, even leading to a $\sim 20\%$ loss of Pb content from the samples after annealing up to temperatures corresponding to the nanocrystal formation range. These changes are a consequence of the differing chemical interaction of the chalcogens with SiO_2 or Pb. Figure 6 shows the nanocrystal density depth dependence as measured by TEM for each chalcogenide family. Nanocrystal growth of all three chalcogenides clearly occurs well outside of the as-implanted profiles;^{11,15} on the far side of the profile for Pb + S implanted samples, on both sides of the implanted region for Se + Pb, and again chiefly on the far side of the Te + Pb implanted region. An understanding of these results requires a study of each chalcogen's chemical interaction with the host and with Pb.

4.3.1. Precipitation in the S + Pb Implanted Sample. As noted above, a detailed SIMS analysis¹⁵ showed that our Pb and S profiles were somewhat shifted in opposite directions as compared to those expected from SRIM simulations; this accounts for the shift in Figure 6a between the maximum concentration (arrow) and the maximum nanocrystal density, but certainly not for the nucleation and growth of PbS and

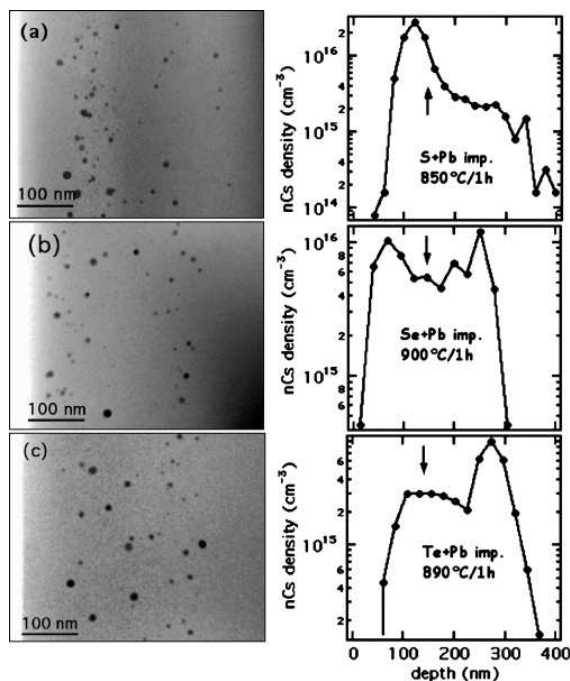


Figure 6. Left-hand side: Representative examples of TEM cross sections for different chalcogen implantation (SiO_2 surface is on left side of micrographs). S + Pb sequentially implanted silica; after annealing at 850 °C/1 h, nanocrystals grow on the low-depth side of the implanted profile (a). Se + Pb sequentially implanted silica; after annealing at 900 °C/1 h, nanocrystals grow on both outer sides of the implanted profile (b). Te + Pb sequentially implanted silica; after annealing at 900 °C/1 h, nanocrystals grow within and on the high-depth side of the implanted profile (c). Right-hand side: Measured density of nanocrystals in the same samples, determined by TEM. The arrow indicates the position of the initial Pb and chalcogen concentration maximum (Table 1): $R_p(\text{Pb}) = 144 \text{ nm}$; $R_p(\text{S}) = 136 \text{ nm}$; $R_p(\text{Se}) = 141 \text{ nm}$; $R_p(\text{Te}) = 140 \text{ nm}$.

PbSO_4 nanocrystals outside of the implanted profile. In refs 11 and 15, the Pb and S concentration profiles were determined independently after annealing of a sample implanted with only one of the elements. But in the sequentially implanted samples, the mobility of a species is affected both by its interaction with the other and by the occurrence of precipitation. Hence, we measured both the Pb and S concentration profiles in the sequentially implanted sample after annealing (Figure 7a), and checked that, as detailed in ref 15, the total amount of precipitated PbS (or PbSO_4) at a given depth is controlled by the least concentrated element. The fast-diffusing oxidized form of sulfur determines the depth distribution of PbS and/or PbSO_4 nanocrystals, leading to precipitation outside of the implanted profile.

We were unable to determine whether PbSO_4 is the main precipitated phase in the in-depth region ($z > 250 \text{ nm}$) of the sample. However, we observed both the PbS and PbSO_4 phases in a sample annealed 4 h at 900 °C, for which 70% of the nanocrystals had grown outside the implanted profile (Figure 7b). In most cases, we could not distinguish between the PbS and PbSO_4 structures; however, of the 12 precipitates whose structure was identified, five contained both the PbS and PbSO_4 phases and seven were PbSO_4 . This suggests that equilibrium was reached between both sulfur redox states after sufficient annealing, facilitated by fast-diffusing SO_3 (see reaction 1, Section 5).

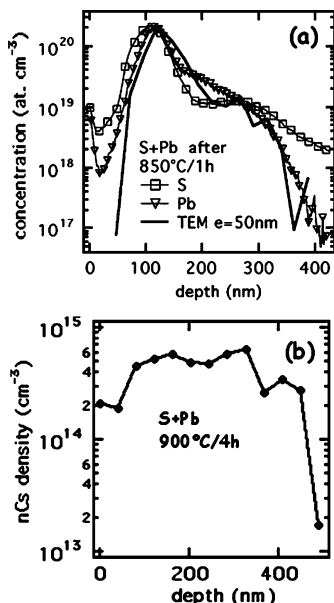


Figure 7. Total concentration profiles of Pb and S compared to the nanocrystal depth distribution measured by TEM (a). Sample thickness was taken as $e = 50$ nm so as to match SIMS concentration and TEM measurement. All samples were annealed 1 h at 850 °C. Precipitation is governed by the least-concentrated element. Nanocrystal density depth distribution in the same class of sample after annealing 4 h at 900 °C (b). More than 70% of the nanocrystals have grown outside of the initial ($70 < z < 200$ nm) implanted profile.

4.3.2. Comparison Between PbSe and PbS. Chalcogen diffusion experiments¹¹ showed that S and Se are chemically very similar as opposed to Te; when implanted into SiO₂, they both have two different oxidation states, one of which is quasi-immobile, whereas the other is very mobile. However, the oxidized form of selenium is likely the +IV state (versus +VI for sulfur), which is less mobile. In our Se + Pb sequentially implanted samples, the Se implantation energy and fluence were chosen so that the depth and concentration were identical to those of S in the S + Pb sequentially implanted samples of Table 1. But in this case, TEM experiments (Figure 6b) show that nanocrystals are preferentially synthesized on either side of (rather than inside) the implanted profile, in strong contrast to the (S + Pb) implanted sample, and SIMS profiling confirms that this is due to Pb and Se transport (Figure 8a). Moreover, the PbSe nanocrystals' average radii (Figure 8b) are larger on both sides of the implanted profile than in its center. Our results indicate that, although they are only a small fraction of the total, the mobile oxidized chalcogens play a major role in promoting nucleation and growth outside the implanted profile. Also, a comparison of the (S + Pb) and (Se + Pb) results clearly shows that the chemical interactions of chalcogens with both the host and the sequentially implanted Pb affect the depth at which nucleation and growth occur.

4.3.3. The Special Case of PbTe/Te. Nucleation and growth outside of the implanted profile was also observed after (Te + Pb) sequential implantation and annealing (Figure 6c). In Figure 9, we compare the initial concentration profile as determined by SRIM with the elements' concentration profile in precipitated form as measured by TEM. Because, as noted above, Te and PbTe precipitates could not be distinguished, the precipitated concentration was plotted, assuming 100% of one or the other. Approximately half of the precipitated concentration is outside

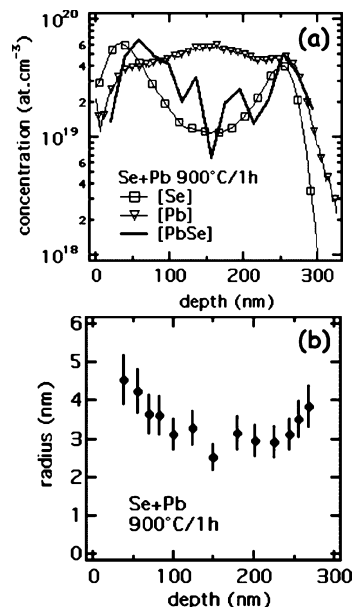


Figure 8. Growth characteristics of the sample annealed 1 h at 900 °C after Se + Pb sequential implantation in pure silica. Total concentration profiles of Pb (triangle) and Se (square) as measured by SIMS compared to those deduced from TEM via PbSe nanocrystals distribution (thick line) (a). The precipitated amount is governed by the least concentrated element. Depth dependence of PbSe nanocrystal radii (b). Each point is an average over 49 precipitates, its abscissa being the average depth and the ordinate their average radius. Error bars are statistical because of the finite averaging ensemble size.

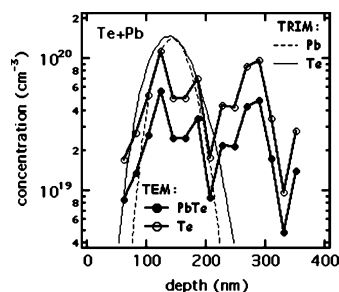


Figure 9. Comparison of initial concentration profiles of Pb and Te as determined by SRIM (Table 1) with the precipitated element concentration, as deduced from TEM under the assumption that all precipitates are either PbTe (full circles) or Te (empty circles). The sample is (Te + Pb) sequentially implanted silica annealed 1 h at 890 °C.

of the implanted profile. As we identified no very mobile form of Te in diffusion experiments, and because, contrary to the cases of S and Se,¹¹ no Te was found outside of the implantation profile when implanting the sample with Te alone and annealing under the same conditions, we cannot ascribe nucleation and growth outside of the implanted profile to diffusion. We suggest that the presence of Pb provides a chemical interaction that enhances Te mobility, leading to precipitation outside the implanted profile.

The Pb–chalcogen chemical interaction and its effect on the diffusion properties and precipitation can be evidenced by comparing the postanneal profile of the elements in SiO₂ when implanted alone or sequentially implanted. Figure 10a shows the effect on the sulfur concentration profile of identical anneals (1 h at 900 °C) for a S (or Pb) implanted sample versus a (S +

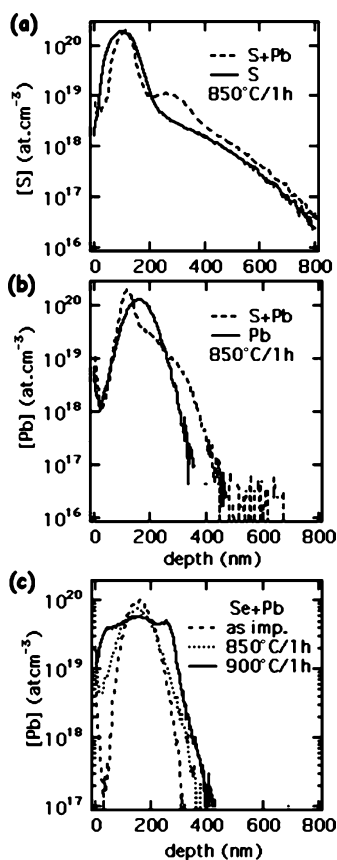


Figure 10. Modification of implanted atom mobility by the Pb-chalcogen interaction (from SIMS measurements). Comparison of S concentration after a 1 h anneal at 850 °C of S implanted and S + Pb implanted silica (a); comparison of Pb concentration after a 1 h anneal at 850 °C of Pb implanted and S + Pb implanted silica (b). Pb concentration in the Se + Pb sequentially implanted silica, after annealing at different temperatures (c). The difference between (b) and (c) illustrates the chalcogen's influence on Pb mobility.

Pb) implanted sample. In the latter case, while precipitation within the implanted profile leads to a decrease of the profile width, a well-known effect,²⁰ there is significant sulfur in-depth profile broadening due to precipitation with Pb. The latter element's profile is also broadened, its mobility being enhanced by its interaction with fast-moving sulfur (Figure 10b). In the case of the (Se + Pb) sample, a similar effect occurs (Figure 10c), except that nanocrystal formation now occurs on both slopes of the implanted profile rather than on one side. The difference in chemical behavior of Se and S relative to Pb is presumably the source of this effect.

5. Discussion

5.1. Effect of Redox Properties on Nucleation. We have shown that chalcogenide nanocrystal formation in these sequentially implanted samples cannot be analyzed in simple nucleation theory terms. We discuss a possible mechanism for nanocrystal nucleation and growth that takes the known chemical properties into account and involves intermediate steps.

Upon annealing, slow-diffusing Pb combines with the reduced form of the chalcogen inside the implantation profile to form the small amorphous clusters identified in our (S + Pb) samples. The small, oxidized (e.g., SO₃ or SeO₂) chalcogen fraction is

likely a key factor of growth due to its much faster diffusion.¹¹ Growth of PbS and/or PbSO₄ then occurs by the two reactions:



The oxygen freed in these reactions diffuses inside the implanted profile, contributing to the dissolution of amorphous Pb polysulfide clusters, leading to PbO and to mobile SO₃ groups (e.g., via the reaction $\text{S}^{2-} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}^{2-}_{\text{glass}}$) so that, in turn, reactions 1 and 2 again promote PbS nanocrystal nucleation and growth. The process is summarized in Figure 4b. Nanocrystal synthesis may thus occur via different nucleation paths: (i) the reaction of free Pb with diffusing SO₃, leading to either PbSO₄ or directly to PbS, (ii) the reduction of PbSO₄ nanocrystals, (iii) the crystallization of small precursors Pb_xS_y (with the help of SO₃?), and possibly, (iv) the reaction of free lead with S²⁻. Analogous nucleation stages may be operative in the case of PbSe because of the chemical similarity between S and Se. For PbTe, whose chemistry differs markedly, nucleation mechanisms should also differ, but at least two distinct nucleation paths are possible: (i) direct formation of PbTe nanocrystals by the reaction of isolated Pb and Te or (ii) initial formation of Te nanocrystals (much less soluble in silica than Pb) and incorporation of Pb as annealing proceeds. Finally, and most importantly, the high diffusivity of the sulfate (or, to a lesser extent, sulfite) groups could explain why PbS nanocrystal growth tends to occur on the slopes of the implanted profiles (see below).

5.2. On Nucleation and Growth Outside of the Implanted Profile. According to classical nucleation and growth theory for an AB mixture,^{21,22} precipitation outside of the implanted profile should not occur. From the Gibbs–Thompson relation, the solubility of B at the surface of stable nanocrystals (with radius $R > R^*$) is lower than that of B at the surface of a nanocrystal with a critical radius R^* at the stability threshold. If precipitates have already reached the coarsening stage inside an implanted profile, the mean concentration of B in the A-rich phase is close to its solubility value at the average-size nanocrystal's surface. Were this picture valid in our systems, outdiffusion from the precipitate region should only lead to average concentrations below the stable nucleus formation limit. Nucleation and growth might then occur in precoarsening growth stages, but not once the majority of B has precipitated. This is in strong contrast to our observations. In the case of sequentially implanted (S + Pb) samples, for example, combined SIMS and TEM experiments show that essentially all the Pb and S are contained in a PbS + PbSO₄ nanocrystal profile after a 1 h anneal at 850 °C (Figure 7a), a profile that broadens continuously as annealing proceeds to higher temperatures and longer times (Figure 7b).¹⁰ Clearly, our sequentially implanted systems do not satisfy the criteria of classical theory.

In fact, of course, our samples are far from the binary mixture situation referred to above because three elements (the chalcogen, Pb and O) and their compounds are involved in growth. Kuehman and Voorhees²³ found that, in a ternary system in which coarsening involves three simultaneous Gibbs–Thompson relations, each of these depend on all diffusion coefficients and solubilities in the various constituent nanocrystal phases. Moreover, the compositional ratio varies greatly in our samples. For example, in the (S + Pb) sample annealed 1 h at 850 °C (Figure 7a), PbS and PbSO₄ nanocrystals are formed both in a Pb-excess region (at depths between 120 and 270 nm) and in a S-excess region (depths below 120 nm or beyond 270 nm). In

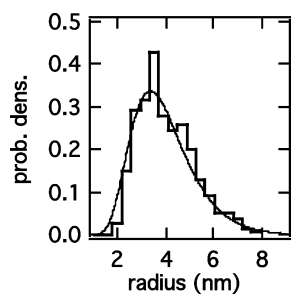


Figure 11. Example of size distribution in S + Pb implanted sample after annealing at 850 °C/1 h (400 precipitates). The thin line is the adjustment by a log-normal probability density function $f_{\log\text{-normal}}(R = r) = 1/(r \ln(\sigma)\sqrt{2\pi}) \exp(-(\ln(r/\mu))^2/2(\ln(\sigma))^2)$ with $\mu = 3.7$ nm and $\sigma = 1.4$.

the Se + Pb sample annealed at 900 °C/1 h (Figure 8), PbSe nanocrystals are formed both in a Pb-excess region (beyond 50 nm) and in a Se-excess region (below 50 nm); at the projected range of Se and Pb, the uncombined Pb concentration is at least 2–3 times larger than that contained in PbSe nanocrystals.

Redox chemistry, such as eqs 1 and 2, must be involved in the growth process, including the various redox states of the chalcogen and of all possible O states, such as 0 for O₂, or -II for O²⁻_{glass}, SeO₂, and PbO. A quantitative approach to the results should account not only for thermodynamical features (the equilibrium concentration of the oxidized forms, the chemical interaction between the oxidized and the reduced forms, the magnitude of the chemical interaction of each chalcogen with Pb), but also for the nucleation and growth kinetics (the diffusion of the oxidized form of Se being slower than that of S, the dissolution kinetics of small amorphous clusters formed inside the implantation profile, the dominating nucleation mechanism in the Se + Pb case...). This is clearly a very ambitious program for the future.

5.3. Nanocrystal Size Distributions. The present work was undertaken in an attempt to produce a high density of small nanocrystals for optical applications. Control over the average nanocrystal size and narrowness of the size distribution are thus a crucial feature. Our TEM pictures (Figure 6) show that, despite the differences described above in the diffusion coefficients and chemical state of chalcogens, the final average nanocrystal radii in our annealed samples were all quite similar ($\langle R \rangle_{\text{PbS}} = 2.8$ nm, $\langle R \rangle_{\text{PbSe}} = 3.45$ nm, $\langle R \rangle_{\text{PbTe}}$ or $\text{Te} = 4.05$ nm), as were the size distributions. The latter are asymmetric, as shown in Figure 11, and approach a log-normal shape whose geometrical standard deviation is systematically about 1.45. A discussion of these features, on the basis of work²⁴ performed in various areas of growth science, is given in ref 10, which shows that their very existence testifies to the absence of any precise information on the growth process. Multiple nucleation and growth processes occur, as listed in the preceding paragraphs; their interference blurs the effect that each alone would have on the size distribution. This memory loss translates to a fast relaxation of the size distribution to its asymptotic log-normal shape. This interpretation is supported by the fact that, in the annealed (S + Pb) and (Se + Pb) samples, identical log-normal size distributions were found at different depths, i.e., whether the nanocrystals had grown inside or (after diffusing) outside of the initial implantation profile.

6. Optical Emission Properties

The limited implantation depth (typically 100–200 nm) and fluence do not produce a sufficient number of nanocrystals to

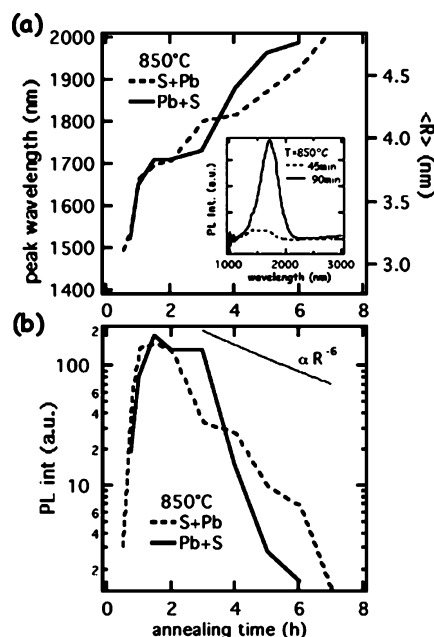


Figure 12. PL emission properties of S + Pb and Pb + S sequentially implanted sample as a function of annealing time at 850 °C/1 h. Increase of the peak wavelength maximum, the inset being examples of PL spectra (a). On the right side of the graph is the mean radius, corresponding to the peak wavelength, estimated by the model in ref 19. PL intensity variations (b). The thin line is proportional to R^{-6} as estimated with the help of data in (a).

observe optical absorption in our samples, but a rather intense PL due to the first exciton state was observed¹² in the (S + Pb) implanted samples, and more results of this system are discussed below. On the other hand, the (Se + Pb) sequentially implanted samples failed to display any PL despite TEM evidence for the presence of PbSe nanocrystals with a radius below 7 nm after annealing (Figures 6b and 8b). Assuming, for simplicity, a gap $E_g = 0.28$ eV, as deduced from the nanocrystal size-gap relation,¹⁹ and an effective mass $m^* = 0.077 m_e$, such nanocrystals should have emitted light at wavelengths below about 3 μm (which was the spectral detection limit of our PbS detector). The absence of any signal was possibly due to PL quenching by very efficient photoexcited carriers or to surface defect-induced nonradiative transitions. Why this should affect PbSe and not PbS remains unclear.

The (S + Pb) samples exhibited significant PL as soon as nanocrystal growth set in. Figure 12a shows the PL of a sequentially implanted sample annealed at 850 °C for different durations. The PL signal was centered at about 1.5 μm (fwhm = 0.5 μm) after a 30 min anneal. As the annealing time increased, the PL line intensity increased considerably and displayed a red-shift (centered at 1.6–2.0 μm after a 2–3 h anneal) due to nanocrystal growth. Further annealing led to a decrease in the PL intensity, which disappeared after an 8 h anneal (Figure 12b). The nanocrystal radius, deduced from the PL intensity maximum via ref 19 (right-hand side of Figure 12a), may be compared to the values measured via TEM after several anneals. For example, after a 1 h anneal at 850 °C, we find $\langle R \rangle = 3.8$ nm from TEM, corresponding to a lowest exciton state emission wavelength at 1.6 μm , according to the model. Other experimental TEM determinations of mean nanocrystal radii for longer anneals ($\langle R \rangle$ (900 °C/1 h) = 4.1 nm, $\langle R \rangle$ (900 °C/2 h) = 4.5 nm, and $\langle R \rangle$ (900 °C/4 h) = 5.1 nm) also compare

favorably with values deduced from PL experiments in Figure 12a. We note that such estimates are only indicative, the model in ref 19 being valid for perfectly spherical nanocrystals with infinite confinement barriers, whereas our microstructures include polycrystalline nanocrystals and PbSO₄/PbS interfaces. Also, and importantly, our comparison concerns the average nanocrystal sizes, whereas the rather broad observed PL emission line presumably involves contributions from nanocrystals of different sizes. But the correlation between the average PL peak wavelength shift and nanocrystal size is a reasonable indication that the observed PL is due to the confined exciton within the PbS nanocrystals, and the relation between PbS nanocrystal sizes, average PL emission wavelength, and PL intensity provides additional information on the growth mechanisms. For example, the PL intensity increase with annealing time was very sharp, whereas the PL position remained fairly constant. This is consistent with TEM observations (Figure 4a), showing that growing nanocrystals very rapidly reach a mean radius of about 3–3.5 nm at the expense of smaller amorphous (hence nonemitting) clusters.

Regarding the sharp PL intensity decrease after a 2 h anneal at 850 °C (Figure 12b), we note the following. The PL intensity I_{PL} scales as $n \cdot f_{osc}$ where n is the PbS nanocrystal density and f_{osc} their oscillator strength. Predictions based on the electron and hole wave function overlap, leading to $f_{osc} \propto R^{-3}$ for a crystallite with radius R .²⁵ Assuming that the PbS nanocrystal volume fraction is conserved in our system, increasing the average nanocrystal size leads to a density decrease varying as $n \propto R^{-3}$ and, hence, to the $I_{PL} \propto R^{-6}$ dependence shown as a thin line in Figure 12b. In fact, the experimental PL intensity decreased much more rapidly. This discrepancy may be due to several causes: a PbS nanocrystal volume fraction decrease by outdiffusion from the sample during long anneals (Figure 5), a partial reverse transformation of PbS into PbSO₄, and/or the increasing influence of nonradiative paths as annealing proceeds.

7. Conclusion

We have synthesized lead chalcogenide nanocrystals by sequential implantation of the components into pure silica. The redox properties of the nanocrystal constituents, especially those of the chalcogens, are shown to have a major influence on the nanocrystal microstructures as well as on their growth characteristics, final size distribution, and spatial repartition. We have shown that the use of ion implantation as a means of synthesis cannot bypass these redox properties because the required postannealing process activates the chemical interactions of the implanted elements among themselves and with the host. As a result, it is impossible to rely on the initial implantation profiles to predict the nanocrystals' depth distribution; the coupling between diffusion and precipitation must be taken into account. The rather complex chalcogen chemistry also leads to multiple nucleation mechanisms, possible transient nanocrystal chemical compositions, and differing final nanocrystal compositions for

different chalcogens (e.g., PbS and PbSe versus pure Te). Its effect on diffusion leads to lack of growth control and affects the size distribution broadening. Controlling the redox chemistry (chemical nature of the matrix, composition of the annealing atmosphere) is a prerequisite to reaching better control over growth and, hence, over the lead chalcogenide optical properties. In the case of PbS, we have succeeded in obtaining intense, although rather broad, optical emission in the range 1.5–2.0 μ m.

References and Notes

- (1) Borelli, N. F.; Smith, D. W. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *180*, 25.
- (2) Lipovskii, A. A.; Kolobkova, E. V.; Petrikov, V. D. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, *2967*, 30.
- (3) Lipovskii, A.; Kolobkova, E.; Petrikov, V.; Kang, I.; Olkhovets, A.; Krauss, T.; Thomas, M.; Silcox, J.; Wise, F.; Shen, Q.; Kycia, S. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3406.
- (4) Craievich, A. F.; Alves, O. L.; Barbosa, L. C. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 623.
- (5) Craievich, A. F.; Kellermann, G.; Barbosa, L. C.; Alves, O. L. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 235503.
- (6) Meldrum, A.; Withrow, S. P.; Zuhr, R. A.; White, C. W.; Boatner, L. A.; Budai, J. D.; Anderson, I. M.; Henderson, D. O.; Wu, M.; Ueda, A.; Mu, R. *Microcryst. Nanocryst. Semicond. 1998, Symp.* **1998**, *536*, 317.
- (7) Meldrum, A.; Sonder, E.; Zuhr, R. A.; Anderson, I. M.; Budai, J. D.; White, C. W.; Boatner, L. A.; Henderson, D. O. *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 4489.
- (8) White, C. W.; Budai, J. D.; Meldrum, A. L.; Withrow, S. P.; Zuhr, R. A.; Sonder, E.; Purezky, A.; Geohegan, D. B.; Zhu, J. G.; Henderson, D. O. *Atomistic Mechanisms in Beam Synthesis and Irradiation of Materials*; Materials Research Society: Warrendale, PA, 1999; p 399.
- (9) Meldrum, A.; White, C. W.; Boatner, L. A.; Anderson, I. M.; Zuhr, R. A.; Sonder, E.; Budai, J. D.; Henderson, D. O. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1999**, *148*, 957.
- (10) Espiau de Lamaestre, R. Ph.D. Thesis, University Paris XI, 2005; Espiau de Lamaestre, R.; Bernas, H. To be published.
- (11) Espiau de Lamaestre, R.; Jomard, F.; Majimel, J.; Bernas, H. *J. Non-Cryst. Solids*, **2005**, *351*, 3031.
- (12) Espiau de Lamaestre, R.; Bernas, H.; Ricolleau, Ch.; Majimel, J. IBMM2004, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, submitted for publication.
- (13) Volf, M. B. *Chemical Approach to Glass*; Elsevier Science Publishing Company Inc.: New York, 1984; S: p 524; Se: p 544; Te: p 554.
- (14) Shelby, J. E. *Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts*; ASM International: Materials Park, OH, 1996; p 191.
- (15) Espiau de Lamaestre, R.; Bernas, H.; Jomard, F. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2004**, *216*, 402.
- (16) Chaumont, J.; Lalu, F.; Salome, M.; Lamoise, A. M.; Bernas, H. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1981**, *189*, 193.
- (17) Ziegler, J. F.; Biersack, J. P.; Littmark, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*; Pergamon Press: New York, 1985.
- (18) Bernas, H.; Chaumont, J.; Cottureau, E.; Meunier, R.; Traverse, A.; Clerc, C.; Kaitasov, O.; Lalu, F.; Ledu, D.; Moroy, G.; Salomé, M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1992**, *62*, 416.
- (19) Wang, Y.; Herron, N. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 525.
- (20) Trinkaus, H.; Mantl, S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1993**, *80/81*, 862.
- (21) Porter, D. A.; Easterling, K. *Phase Transformations in Metals and Alloys*; Chappman and Hall: London, 1992.
- (22) Haasen, P. *Physical Metallurgy*; Cambridge University Press: New York, 1996.
- (23) Kuehmann, C. J.; Voorhees, P. W. *Metall. Mater. Trans. A* **1996**, *27*, 937.
- (24) Limpert, E.; Stahel, W. A.; Abbt, M. *Biosci.* **2001**, *51*, 341–352.
- (25) Kayanuma, Y. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 9797.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé la précipitation d'agrégats de PbX ($X = S, Se, Te$) après implantation dans les verres d'oxydes d'un point de vue microscopique. Nous avons mis en évidence l'influence omniprésente de l'état redox des chalcogènes dans ces oxydes sur la précipitation ultérieure. De ce fait : (i) la germination n'obéit pas à un schéma classique de germination homogène du fait du mélange probable de différents états redox des chalcogènes et de la nature composée des agrégats qui précipitent, (ii) la croissance est très fortement dépendante des propriétés de diffusion et donc de l'état chimique des chalcogènes, qui est défini par leurs interactions avec la matrice et Pb , (iii) et enfin la nature chimique des précipités obtenus est elle aussi le résultat de l'équilibre chimique des chalcogènes avec leur environnement (incluant Pb).

Les distributions de tailles des précipités observés dans nos échantillons sont souvent, après un recuit plus ou moins long, de forme proche d'une lognormale. Nous allons dans le chapitre 7 présenter une étude systématique des conditions d'observation de cette forme de distributions de taille. Nous montrerons que les systèmes contenant des chalcogènes favorisent cette forme, du fait de la compétition entre les multiples mécanismes de germination/croissance que nous avons mis en évidence. Les résultats de ce chapitre montrent qu'il est crucial de contrôler la physico-chimie des processus de croissance. Nous montrerons au chapitre 8 que ce contrôle peut être réalisé en fabriquant des verres de composition appropriée, contenant PbO , de sorte que seul le chalcogène doive être implanté pour assurer la sursaturation nécessaire. Cette nouvelle méthode de synthèse produit des nanocristaux de PbS dont les propriétés optiques sont très intéressantes tant du point de vue fondamental qu'appliqué.

Chapitre 7

Comportement asymptotique de la distribution de taille d'agrégats obtenus par implantation

Les applications des propriétés de nanocristaux semiconducteurs nécessitent un contrôle de la croissance, et donc en particulier de la distribution de taille. L'utilisation de l'implantation permet de dépasser aisément les limites de solubilité d'un élément dans une matrice donnée, et donc de faire précipiter des fractions volumiques importantes d'agrégats, mais on constate expérimentalement des difficultés à atteindre un contrôle satisfaisant de la distribution de taille. Après implantation à haute fluence, ces dernières sont larges et parfois bimodales : c'est le cas pour *CdSe* [174], *CdS*, *PbS* [14], *Au* [175], *ZnS* [14, 17] et *Si* [176] dans *SiO₂*. Toutes ces distributions de taille sont plus larges que celles obtenues par d'autres modes de croissance d'agrégats (colloïdales par exemple), et ceci constitue l'inconvénient le plus important de la synthèse par implantation. Il convient donc de comprendre la cause de ce manque de contrôle de la croissance afin d'y remédier. Dans ce chapitre, nous montrerons donc comment les multiples mécanismes de germination/croissance de ces agrégats dans les verres mis en évidence dans le chapitre précédent sont responsables de l'élargissement de la distribution de taille vers une forme asymptotique maximisant son entropie et proche d'une forme lognormale¹.

7.1 Introduction

7.1.1 Distribution lognormale de taille en physique de la croissance

Il existe de nombreuses formes différentes de distribution asymptotique de taille suivant la nature des systèmes et des mécanismes de croissance. Dans le cas de la croissance par condensation en phase solide (chapitre 1), la distribution de taille adopte une forme asymptotique de forme LSW dont l'origine microscopique est la tension superficielle entre les agrégats. La distribution de taille s'élargit si la fraction volumique d'agrégats augmente, car leurs champs de concentrations entrent progressivement en compétition, en plus des effets

¹Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article : "Significance of lognormal nanocrystal size distributions", R. Espiau de Lamaestre and H. Bernas, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125317

de tension superficielle.

Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, nous observons systématiquement, après croissance de profils implantés séquentiellement *Pb* et *S*, *Se* ou *Te*, des distributions lognormale de taille (annexe F) :

$$f(r) = \frac{1}{r \ln(\sigma) \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(r/\mu)}{2 \ln^2(\sigma)}\right) \quad (7.1)$$

On rencontre aussi cette distribution de taille dans d'autres systèmes réalisés par implantation. Par exemple, elle est observée dans le cas de la croissance d'agrégats d'or dans la silice pure (Miotello *et al.* [49]), d'agrégats de *GaN* après implantation séquentielle dans des diélectriques (Borsella *et al.* [177]) ou bien encore d'inclusions métalliques dans l'aluminium (Anderson *et al.* [178] et Hagège *et al.* [179]). Cette distribution de taille est très différente de LSW [30, 31] alors que les mécanismes microscopiques d'agrégation sont proches (limitée par diffusion des espèces, effet de tension superficielle). Afin de comprendre cet écart, nous avons donc mené une étude des conditions dans lesquelles on peut trouver une distribution de taille lognormale, en nous concentrant sur l'information qu'elle contient des processus de croissance dans nos échantillons.

La distribution lognormale de probabilité se rencontre dans de nombreux autres domaines scientifiques [180] et plus particulièrement dans ceux traitant de la croissance. Sa généralité recouvre un large spectre de mécanismes microscopiques. La forme de la distribution de taille asymptotique a été beaucoup étudiée dans le cas de la croissance par coagulation [181, 182, 183, 184]. Dans ce cas on distingue de nombreux mécanismes microscopiques (i.e. des formes différentes de noyau *K*) : agrégation en régime balistique, dans des écoulements... L'éventuelle forme fractale des agrégats formés peut aussi être prise en compte [183]. Les distributions trouvées expérimentalement (dans les aérosols et les colloïdes) et théoriquement sont très souvent proches de celles d'une lognormale [185]. Si la forme de la distribution de taille n'est pas dépendante des mécanismes microscopique de coagulation, Gmaschowski [185] a montré que la valeur de l'écart type le plus probable en dépendait fortement. Par exemple, il trouve $\sigma = 1,4$ pour une coagulation brownienne irréversible et non fractale, $\sigma = 1,54$ si la fragmentation est possible...

Les résultats ci-dessus concernent des systèmes fermés, pour lesquels une population importante d'agrégats coagule. Ils ne dépendent pas de l'état initial du système. On rencontre aussi la distribution de taille lognormale dans des systèmes ouverts, par exemple lors de la synthèse de particules métalliques ultrafines par évaporation [186, 187]. Dans ce cas, un modèle de croissance reposant sur la distribution du temps de croissance a été développé pour expliquer la forme lognormale de la distribution de taille [188]. Les particules de métal forment un nuage au-dessus du métal en fusion, et celles qui sont finalement collectées ont traversé ce nuage par diffusion/dérive pendant un temps qui est distribué suivant une loi lognormale de probabilité. Comme le rayon est couramment une fonction puissance du temps de croissance, la distribution de tailles suit aussi une loi lognormale.

Nous examinerons d'abord la précipitation d'agrégats à partir de profils implantés, qui sont des systèmes de concentration très inhomogène, en montrant les conditions de convergence de la distribution de taille vers la forme lognormale, et en insistant sur les écarts observés à la précipitation dans les systèmes de concentration homogène. Cette dernière comparaison soulève les questions suivantes : quelles informations sur les mécanismes de croissance la distribution asymptotique de taille contient-elle ? Quelle est le lien entre la réponse à la question précédente et le contrôle de la croissance ? Nous montrerons à cette

occasion que la fréquence de rencontre de la forme lognormale constatée ci-dessus est révélatrice du caractère fortement aléatoire de la plupart des mécanismes de croissance mentionnés, et donc en particulier de ceux régissant la croissance dans la plupart des échantillons réalisés par implantation.

7.1.2 Approche théorique de la croissance de systèmes inhomogènes

Dans le chapitre 1, nous avons présenté les caractéristiques de la croissance d'un milieu de concentration uniforme. Un résultat marquant de cette étude est la forme asymptotique de type LSW que prend la distribution de taille. Définissons la longueur d'écran λ . Nous avons dérivé en partie 1.2.2 la loi de croissance d'un agrégat isolé à partir de l'équation de diffusion classique (1.16) pour le soluté B se trouvant dans la phase β . On peut tenir compte de la présence de précipités environnants dans un traitement du champ moyen sous la forme d'un terme supplémentaire dans l'équation de diffusion² qui s'écrit alors :

$$\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial t} = D \nabla^2 x_B^\alpha - 4\pi D \langle R \rangle n x_B^\alpha \quad (7.2)$$

avec n la densité moyenne de précipité et $\langle R \rangle$ leur rayon moyen. En régime stationnaire, $\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial t} \approx 0$, et **les variations spatiales de la concentration x_B^α sont dominées par une équation différentielle du second ordre, donnant une solution exponentielle avec une longueur caractéristique λ appelée longueur d'écran :**

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{4\pi \langle R \rangle n}} \quad (7.3)$$

Pendant l'étape de mûrissement de type LSW, on a $\langle R \rangle \propto t^{1/3}$ et $n \propto t^{-1}$ et donc la longueur d'écran augmente comme $\lambda \propto t^{1/3}$. La diminution de la densité de précipités domine la croissance du rayon moyen des agrégats et tend à faire croître la longueur d'écran. Sous forme intégrale et pour une concentration homogène, la conservation de la matière (1.26) lors du mûrissement LSW exprime simplement que la concentration de soluté sous forme précipitée est constante (partie 1.2.3).

Durant la dernière décennie, l'intérêt des faisceaux d'ions pour la synthèse d'agrégats a été démontré dans des matrices de natures différentes. Lorsque cette technique est utilisée, la croissance a lieu dans une zone où la concentration de soluté varie spatialement de manière importante et l'exposé de la partie 1.2 n'est donc plus rigoureusement valable. **Seuls Trinkaus *et al.* [189] et plus récemment Borodin [190, 191] ont examiné de manière analytique la croissance d'un profil implanté, pour laquelle il apparaît que la longueur d'écran λ joue un rôle important [191, 192].** Borodin montre que l'on peut de manière analogue définir une longueur d'écran par la formule (7.3), mais que cette dernière varie maintenant en fonction de la position dans l'échantillon³. Dans le cas inhomogène, l'équation (1.26) de conservation de la matière doit être modifiée afin de tenir compte de la perte de matière par diffusion, et ceci en fonction de la position dans l'échantillon [189]. C'est une manifestation du couplage qui existe maintenant entre l'évolution du système dans l'espace réel (taille et densité d'agrégats en fonction de la position dans l'échantillon) et l'espace des tailles (distribution de taille).

² Terme puits/source correspondant à la présence de précipités autour du point de l'espace considéré.

³ n et $\langle R \rangle$ sont maintenant la densité moyenne locale et le rayon moyen local des précipités définis sur un volume plus petit que λ^3 .

Trinkaus *et al.* discutent de manière détaillée de l'évolution d'un profil implanté, suivant l'ordre de grandeur respectif de la longueur d'écran λ et de la largeur Δ du profil d'implantation :

- Si $\lambda \ll \Delta$, alors on peut négliger localement la contribution des inhomogénéités de concentration moyenne dans la croissance. Le système vérifie localement les lois du mûrissement présentées au chapitre 1. De plus il montre que le profil de concentration totale se rétrécit, ce qui est aussi observé expérimentalement.
- En revanche, si $\lambda \gg \Delta$, la diffusion du soluté est dominée par les effets d'inhomogénéité du champ de concentration et les agrégats tendent à se dissoudre par diffusion de soluté en dehors du profil d'implantation.

Comme λ croît, on rejoint toujours le régime $\lambda > \Delta$ (au bout d'un temps suffisamment long si $\lambda \ll \Delta$ initialement). Après un certain temps, la diffusion hors de la zone de précipitation est le phénomène dominant (Si on réalise l'implantation dans un milieu semi-infini, l'état d'équilibre du système est infiniment dilué, les agrégats s'étant dissous).

Les questions posées dans l'introduction de ce chapitre à propos du contrôle de la distribution de taille sont reliées à celles concernant le contrôle de la densité d'agrégats en fonction de la profondeur. Nous montrerons en particulier dans cette étude comment la germination/croissance en dehors du profil d'implantation se manifeste par une perte de contrôle de la distribution de taille.

7.2 Résultats expérimentaux

7.2.1 Choix de la fluence d'implantation

L'utilisation de fluences élevées [14, 17, 174, 175, 176] a deux effets sur la germination/croissance : (i) elle provoque la germination/croissance d'agrégats dès l'étape d'implantation ; (ii) elle accentue les effets d'inhomogénéité tels que présentés dans le chapitre précédent. À énergie d'implantation constante, l'utilisation de fluences élevées conduit localement à des concentrations élevées en dopant (couramment supérieures à quelques pourcents atomique) avec pour conséquence un gradient de potentiel chimique important entre la zone implantée et celle qui ne l'est pas.

Afin de situer notre régime d'implantation par rapport à la discussion de Trinkaus [189] *et al.* esquissée ci-dessus (partie 7.1.2), estimons la longueur d'écrantage pour un profil de concentration de largeur Δ réalisé par une implantation de fluence F . La concentration moyenne en soluté est de l'ordre de $\langle c \rangle \approx \frac{F}{\Delta}$. Si après croissance on obtient un ensemble de précipités de taille moyenne $\langle R \rangle$, leur densité moyenne sera donc : $n \approx \frac{\langle c \rangle}{N_a 4\pi/3 \langle R \rangle^3}$ avec N_a la densité atomique de B dans la phase β . Ainsi la longueur d'écran moyenne peut se réécrire en fonction de la fluence⁴ :

$$\lambda \approx \langle R \rangle \sqrt{\frac{N_a \Delta}{3F}} \quad (7.4)$$

⁴On pourra aussi calculer la distance moyenne entre chaque précipité par :

$$l \approx \langle R \rangle \left(\frac{4\pi N_a \Delta}{3F} \right)^{1/3}$$

Les synthèses à très haute fluence présentées dans la littérature ont les paramètres suivants : énergies d'implantation de quelques centaines de keV , soit des profils de largeur $50 - 100\text{ nm}$. Les densités atomiques dans les cristaux⁵ sont toujours de l'ordre de l'ordre de $20 - 60\text{ at.nm}^{-3}$. Les fluences utilisées étant toujours supérieures à 10^{16} cm^{-2} , on trouve des distances d'écrantage inférieures au rayon moyen (quelques nanomètres). Le mûrissement est donc très local, et on vérifie que cela conduit à de très fortes hétérogénéités des caractéristiques de croissance avec des distributions de tailles très larges et parfois bimodales. Par ailleurs, on observe généralement un début de croissance durant l'étape d'implantation lorsque des fluences très élevées sont utilisées, sous l'effet de la diffusion sous faisceau d'ions. Ceci a été observé en microscopie dans le cas d'agrégats de $CdSe$ dans les verres pour des fluences de l'ordre de quelques 10^{16} cm^{-2} et des énergies typiques de $100 - 500\text{ keV}$ (soit une concentration typique de 10^{21} cm^{-3}) [174], ou bien encore dans le cas de la croissance de $ZnTe$ dans la silice pure (énergie de l'ordre de 100 keV , fluence de $2 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$, soit une concentration typique de $4 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$) [193]. Dans les deux cas l'implantation est à température ambiante.

Pour notre étude, nous avons donc choisi de ne pas dépasser des concentration d'implantation de 10^{21} cm^{-3} (fluences plus faibles que 10^{16} cm^{-2} aux énergies choisies) de manière à éviter au maximum les effets de germination/croissance sous implantation. Nous montrons expérimentalement ci-dessous que cela ne suffit pas pour s'affranchir des effets d'inhomogénéité de croissance et qu'il faut se placer à des fluences 5 fois plus faibles encore pour obtenir un mûrissement tout à fait homogène.

Le semiconducteur d'intérêt ici est PbS , pour lequel $N_a = 19\text{ PbS.nm}^{-3}$. Les énergies d'implantation du tableau 7.1 donnent des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de $\Delta \approx 100\text{ nm}$, soit $\lambda \approx 2 < R >$ (resp. $\lambda \approx 6 < R >$) pour une fluence d'implantation de 10^{16} cm^{-2} (resp. $2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$). Les agrégats observés ayant un rayon moyen de quelque nanomètres, on est dans le régime où la distance d'écrantage est très faible devant la largeur du profil pour une fluence de 10^{16} cm^{-2} . Par contre, pour une fluence d'implantation de $2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$, la distance d'écrantage n'est plus négligeable (même si inférieure) devant la largeur du profil et le mûrissement sera plus homogène.

Nous avons fait croître des nanocristaux de PbS par recuit de silice pure implantée séquentiellement à des énergies d'implantation identiques mais à deux séries de fluences, une de l'ordre de 10^{16} cm^{-2} (1,24 % at), et la deuxième cinq fois moins importante (0,25 % at) (tableau 7.1). Après recuit à $900\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ h}$, l'allure de la couche implantée est examinée en MET (figure 7.1). On vérifie que la croissance est beaucoup plus inhomogène dans le cas dopé à 1,24 %at que pour 0,25 %at. En particulier, la taille moyenne des agrégats varie considérablement avec la position dans le profil d'implantation et la répartition en profondeur des agrégats est plus hétérogène dans l'échantillon à haute fluence. Le mûrissement est au début très local, ce que confirme l'observation de très gros précipités au centre du profil. Nos observations à haute fluence sont similaires à celles d'échantillons préparés par implantation que l'on trouve dans la littérature (voir références [14, 17, 174, 175] citées plus haut). En particulier, Meldrum *et al.* [14] ont montré expérimentalement que cette tendance à l'élargissement de la distribution de taille augmente avec la concentration de dopant (i.e. la fluence, à énergie fixée) dans le cas de nanocristaux de ZnS dans SiO_2 .

Pour la suite de notre étude des distributions asymptotiques de taille, nous avons donc choisi de réaliser des implantations à une concentration de l'ordre de 0,3 % at (implantation à des fluences de l'ordre de $2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$), pour laquelle la croissance est homogène dans

⁵Exemples Ag : 59 at.nm^{-3} , Te : 30 at.nm^{-3}

le profil d'implantation.

TAB. 7.1: Conditions d'implantations des deux échantillons, dont la croissance est illustrée par la figure 7.1. Matrice : silice pure.

	<i>S</i>	<i>Pb</i>
Energie (keV)	100	480
Fluence (1,24 %at)	$11 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
Fluence (0,25 %at)	$2,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

7.2.2 Comment une distribution de taille d'agrégats devient lognormale - Expériences

Considérons des échantillons de silice implantés séquentiellement *Pb+S* selon la séquence donnée dans le tableau 7.2 (échantillon PbS1). Nous avons soumis ces échantillons à différents traitements thermiques, en faisant varier la température ($T \in [800 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}]$) et la durée du recuit ($t \in [0 - 8 \text{ h}]$). Comme attendu, l'augmentation d'un de ces deux paramètres se traduit par l'augmentation de la taille moyenne des agrégats. Une augmentation de la température ou de la durée du recuit ont un effet analogue en première approximation car la diffusion est un paramètre essentiel de la croissance. Dans le premier cas, on augmente la contribution thermiquement activée du coefficient de diffusion, dans l'autre, on augmente le nombre total de sauts entre les différents sites du réseau.

La figure 7.2 illustre l'évolution de la distribution de taille en fonction de la durée du recuit. Deux échantillons préparés selon la séquence d'implantation de l'échantillon appelé PbS1 dans le tableau 7.2 sont recuits à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement pendant 1 h et 8 h. D'après étude MET, leurs distributions de rayons sont tracés en figure 7.2(a) : à $900 \text{ }^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$, la distribution de taille est relativement symétrique par rapport à son maximum et un ajustement gaussien (tirets) est correct. Par contre, après un traitement de $900 \text{ }^\circ\text{C} / 8 \text{ h}$, la distribution de taille est manifestement dissymétrique vers les grandes tailles, et bien ajustée par une lognormale (trait plein).

Les paramètres d'ajustement sont estimés comme suit :

- les deux premiers moments de la distribution $\{R_i\}$ des rayons donnent l'estimation de son ajustement gaussien. par exemple dans le cas du recuit $900 \text{ }^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$, on trouve $\langle R \rangle = 4,80 \text{ nm}$ et un écart type $\sigma_R = 1,85 \text{ nm}$.
- Pour la lognormale, ce sont les deux premiers moments de la distribution du logarithme des rayons $\{\ln R_i\}$ qui déterminent la moyenne et l'écart type géométrique (annexe F). On trouve pour le recuit de $900 \text{ }^\circ\text{C} / 8 \text{ h}$, $\mu = 8,65 \text{ nm}$ et $\sigma = 1,5$.

On peut juger de l'accord des données expérimentales avec un ajustement lognormale en traçant la fonction de répartition de la distribution des rayons en coordonnées gaussiennes (figure 7.2(b)). L'avantage de cette représentation est de mettre l'accent sur les queues de distributions (en d'autre mots sur les moments d'ordre supérieurs de la distribution), qui sont déterminantes dans l'évaluation de la qualité de l'ajustement. Pour tracer la fonction de répartition de la distribution expérimentale des rayons $\{R_i\}_{i \in [1, N]}$, nous avons attribué un poids $1/N$ à chaque mesure. Dans cette représentation, une distribution lognormale est représentée par une droite dont la pente est l'écart type géométrique (annexe F). Ainsi nous vérifions que la distribution de taille après un recuit de $900 \text{ }^\circ\text{C} / 8 \text{ h}$ suit bien une droite,

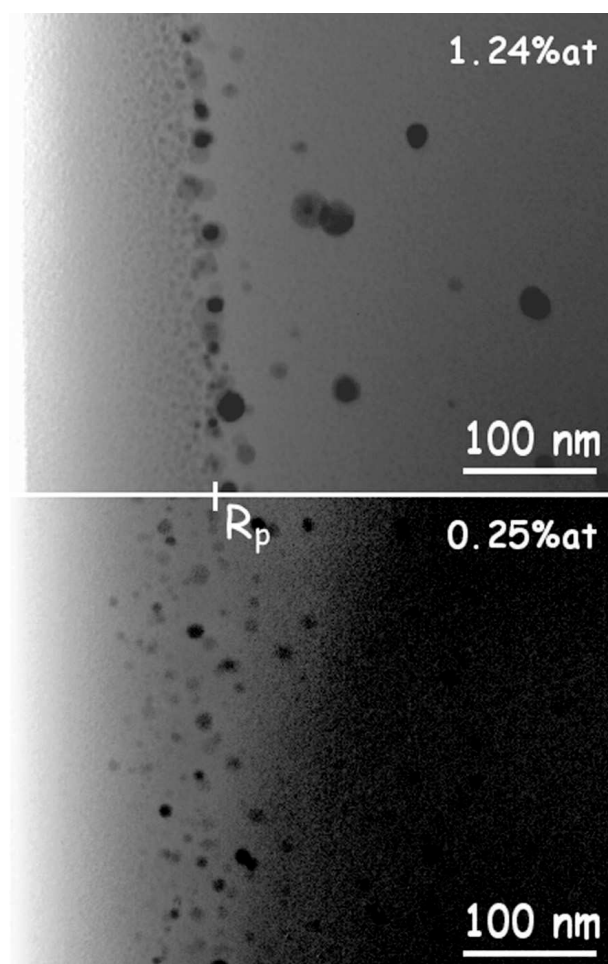


FIG. 7.1: Illustration de l'effet de la concentration du soluté sur l'aspect de la croissance. Ici, Pb et S sont implantés successivement dans SiO_2 aux mêmes énergies, mais à des fluences dans un rapport 5 (tableau 7.1). L'échelle est la même sur les deux figures. R_p signale la position du maximum du pic d'implantation de Pb et S selon TRIM. L'échantillon à 1,24 % at est recuit à 890 °C / 1 h, celui à 0,24 % at à 900 °C / 1 h.

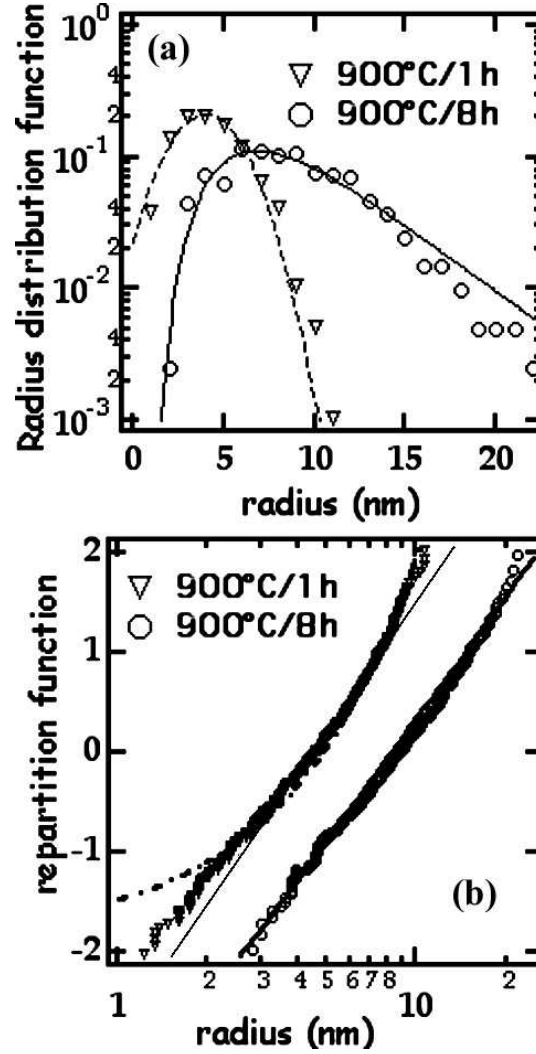


FIG. 7.2: Représentation de la statistique des rayons d'agrégats de PbS obtenus par recuit de silice implantée séquentiellement Pb+S (paramètres d'implantation dans le tableau 7.2, échantillon PbS1) et recuit à 900°C pendant 1 h (triangles) ou 8 h (ronds). Sont tracés des ajustements avec loi normale (tirets) ou lognormale (trait plein). (a) : représentation des distributions de tailles; (b) : représentation des fonctions de répartition.

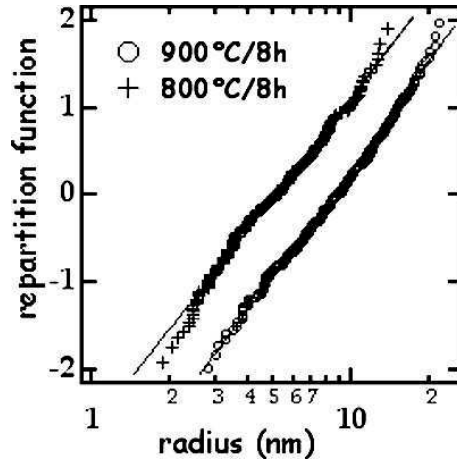


FIG. 7.3: *Effet de la température du recuit sur la forme de la distribution de taille (représentée par sa fonction de répartition). Les paramètres de l'implantation sont ceux de l'échantillon PbS1 dans le tableau 7.2. Les lignes droites sont les ajustements par une lognormale.*

de pente $\sigma = 1,47$. La courbe tiretée est l'ajustement gaussien correspondant à la même distribution expérimentale de rayons $\{R_i\}$: cet ajustement ne convient pas. L'étude étant menée sur quelques centaines de précipités, l'intervalle de confiance sur la valeur de l'écart type géométrique est d'environ $\pm 2 - 4 \%$ (Annexe F).

Ainsi, nous avons observé que la distribution de taille tend vers une lognormale lorsque la durée du recuit est augmentée à température fixée. Pour le même type d'échantillons, nous avons aussi fait varier la température de recuit pour vérifier que la forme de la distribution de taille reste proche d'une lognormale : pour un recuit de $800^\circ\text{C} / 8\text{ h}$, on trouve un bon accord avec une lognormale avec $\mu = 5,7\text{ nm}$ et $\sigma = 1,52$ (figure 7.3).

7.2.3 Distribution asymptotique de taille de forme lognormale

Nous avons par ailleurs observé que la forme de la distribution de taille ne change pas (même écart type géométrique) malgré les modifications des paramètres d'implantation (largeur du profil d'implantation, l'ordre d'implantation), ou de nature du semiconducteur (*PbS*, *PbSe*, *PbTe*, *CdSe*) que nous avons opérés (figure 7.4 et tableau 7.2).

Les écarts type géométriques trouvés dans ces expériences sont toujours dans l'intervalle $[1,45 - 1,55]$. Ainsi, en normalisant les distributions de rayons $\{R_i\}$ par leur moyenne géométrique, on peut ramener toutes les distributions de tailles sur une même courbe. Lorsqu'on trace les fonctions de répartition correspondantes, elle se ramènent sur une droite de pente 1,5 en coordonnées gaussiennes (figure 7.4). La distribution de taille donnant cette droite est :

$$\tilde{f}(z) = \frac{1}{z \ln(1,5) \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(z)}{2 \ln^2(1,5)}\right) \quad (7.5)$$

Elle ne dépend plus du temps à la différence de son homologue non normalisé (7.1). En vertu de cette propriété nous l'appellerons dans la suite *distribution asymptotique*. La dépendance en temps est uniquement contenue dans l'évolution de la moyenne géométrique μ de la distribution des tailles.

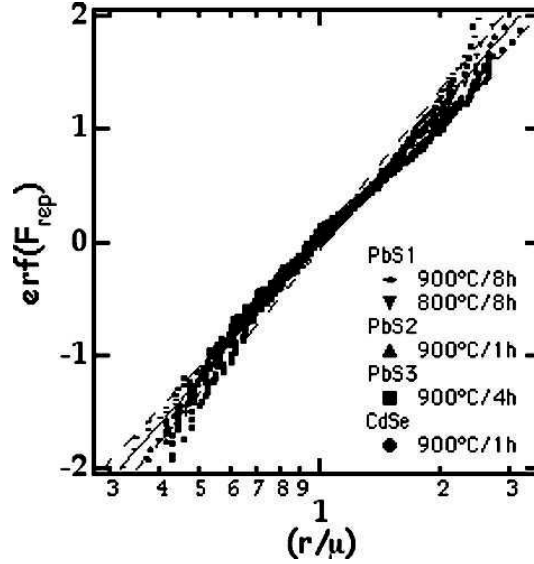


FIG. 7.4: Fonction de répartition pour plusieurs échantillons dont les conditions de synthèse sont données dans le tableau 7.2. Dans chaque cas le rayon est normalisé à la moyenne géométrique μ . PbS1 : $\mu(800^\circ\text{C} / 1\text{ h}) = 5,7\text{ nm}$, $\mu(900^\circ\text{C} / 1\text{ h}) = 8,7\text{ nm}$; PbS2 : $\mu = 3,2\text{ nm}$; PbS3 : $\mu = 4,7\text{ nm}$; CdSe : $\mu = 5\text{ nm}$. La ligne continue est la fonction de répartition d'une lognormale avec $\sigma = 1,5$, les deux lignes tiretées définissent l'intervalle de confiance à 95 % autour de l'ajustement à la lognormale, pour une population de 300 précipités.

échantillons	élément	énergie (keV)	fluence (10^{15} cm^{-2})	recuit
PbS1	Pb	510	$1,4 \times 10^{15}$	800 °C / 8 h & 900 °C / 8 h
	Pb	260	10^{15}	
	S	110	$1,7 \times 10^{15}$	
	S	50	$1,3 \times 10^{15}$	
PbS2	Pb	500	$1,2 \times 10^{15}$	900 °C / 1 h
	Pb	350	6×10^{14}	
	S	110	2×10^{15}	
PbS3	S	100	$2,2 \times 10^{15}$	900 °C / 4 h
	Pb	480	$1,4 \times 10^{15}$	
CdSe	Cd	500	$1,3 \times 10^{15}$	900 °C / 1 h
	Se	270	2×10^{15}	

TAB. 7.2: Conditions de synthèse des échantillons dont les distributions de tailles sont tracées dans la figure 7.4.

7.2.4 Germination/croissance d'agrégats en dehors du profil d'implantation

Dans ce qui précède, nous avons étudié la distribution de taille totale, i.e. prenant en compte tous les agrégats observables sous MET. Comme suggéré ci-dessus (partie 7.1.2), **l'étude de la distribution de taille dans les systèmes inhomogènes ne peut être dissociée de celle de la densité de précipités en fonction de la profondeur, qui est l'objet de cette partie.**

Nous montrons ci-dessous que des agrégats peuvent se former en dehors du profil d'implantation (voir par exemple la figure 7.1) et que la convergence vers une forme lognormale est corrélée à ce phénomène.

Lors de la croissance à partir d'un profil implanté, le(s) soluté(s) peuvent diffuser et dans certains cas précipiter hors du profil d'implantation. C'est par exemple ce que l'on observe dans les échantillons implantés *Pb+S*. La figure 7.5 montre l'évolution de la densité de nanocristaux en fonction de la profondeur pour les deux échantillons dont les distributions de taille sont montrées en figure 7.2. Après un recuit à $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 1\text{ h}$, les nanocristaux se sont formés principalement dans les limites du profil d'implantation ($z \approx 70-250\text{ nm}$) et la distribution de taille est plus proche d'une gaussienne que de la lognormale. Par contre, après un recuit à $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 8\text{ h}$, les nanocristaux sont distribués jusqu'à des profondeurs ($z \approx 800\text{ nm}$) plusieurs fois supérieures à la profondeur moyenne d'implantation ($R_p = 140\text{ nm}$) et la distribution de taille est maintenant très proche d'une lognormale. Á n'importe quel instant, des agrégats germent et croissent sur le côté du profil d'implantation orienté vers les grandes profondeurs. Par conséquent, du fait de la conservation de la matière, il y a aussi dissolution des agrégats, probablement dans les zones de plus grandes concentrations. Á $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 8\text{ h}$, la figure 7.5 montre que la grande majorité des agrégats ayant crû initialement dans le profil d'implantation se sont dissous. Cette dissolution ne se fait pas selon un mécanisme du type LSW. En effet, si le mûrissement était localement de type LSW, on retrouverait dans les précipités restant tout le soluté contenu initialement dans les précipités qui se sont dissous : il y aurait localement conservation de la matière. Or ce n'est pas ce que l'on observe dans nos échantillons : la concentration de *PbS* sous forme d'agrégats (figure 7.6) a aussi diminué d'un facteur supérieur à 10 dans la zone implantée. **Il y a bien transfert net de matière vers les grandes profondeurs (et probablement aussi perte par l'interface) dû au terme de diffusion qui intervient maintenant dans la conservation locale de la matière (Trinka *et al.* [189]).**

La corrélation entre la formation de précipités en dehors du profil d'implantation et la convergence de la distribution de taille vers une forme lognormale est mise en évidence de manière plus nette lors de la croissance à partir de l'échantillon de silice pure implanté séquentiellement par *Pb* et *Te* et recuit à $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h (figure 7.7). On observe des différences de la distribution de taille suivant que l'on sélectionne les agrégats ayant précipité dans le profil d'implantation (forme de distribution non-caractéristique $\langle R \rangle = 4,4\text{ nm}$) ou bien en dehors de celui-ci ($\langle R \rangle = 3,8\text{ nm}$) : c'est dans cette dernière zone que la forme de distribution converge vers une lognormale, avec un écart type géométrique de 1,4. Dans le cas des échantillons préparés par implantation séquentielle de *Pb* et *S* (ou *Se*), on observe par contre une distribution lognormale quelle que soit la tranche de profondeur, i.e. notamment au sein du profil d'implantation. Cette dernière observation peut s'expliquer au regard des propriétés chimiques des chalcogènes qui sont très distinctes lorsqu'on passe du tellure au soufre/sélénium (6) : les conditions de précipitation sont très différentes pour le tellure dont une seule forme chimique métallique participe à la croissance, à la différence des

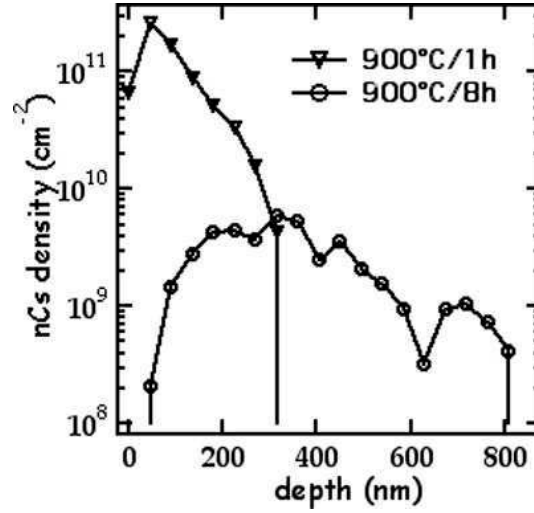


FIG. 7.5: Mesure de la densité de précipités en fonction de la profondeur pour 2 recuits différents d'un échantillon de type PbS1 (tableau 7.2). Les distributions de tailles correspondantes sont données dans la figure 7.2. La densité mesurée ici (exprimée en cm^{-2}) est la densité d'agrégats projetée sur l'image MET. N'ayant pas de mesure de l'épaisseur de la lame MET à l'endroit de l'observation, il n'est pas possible de remonter à la densité volumique de nanocristaux. On peut néanmoins obtenir un ordre de grandeur de la densité volumique en divisant la densité surfacique mesurée par l'épaisseur typique des lames MET ($\approx 100 \text{ nm}$).

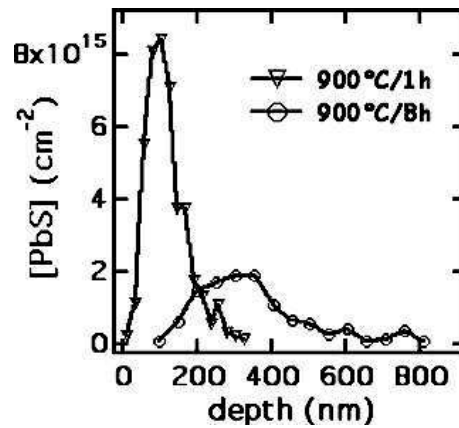


FIG. 7.6: Intégration de la quantité de PbS vue sous forme d'agrégats en MET pour l'échantillon de type PbS1 (tableau 7.2) recuit pendant des durées de 1h et 8h. Après 8h de recuit la quantité de PbS précipitée se trouve bien au delà des profondeurs d'implantation.

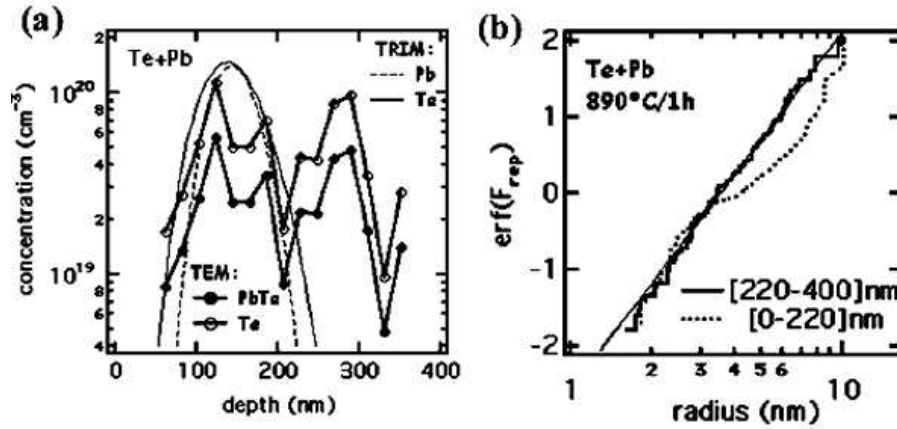


FIG. 7.7: (a) Comparaison des profils initiaux de Pb et Te déterminés par TRIM (ligne fine, pleine et tiretée) avec les profils d'éléments précipités mesurés par MET, en supposant que tous les précipités sont soit du PbTe (symboles pleins) soit du Te (cercles). L'échantillon est de la silice pure implantée séquentiellement par Pb+Te puis recuit à 890 °C pendant 1 h (dernier article du chapitre 6). (b) Fonction de répartition des rayons d'agrégats en coordonnées gaussiennes, en fonction de la profondeur pour le même échantillon qu'en (a). Deux intervalles de profondeur ont été analysés séparément : la première - [0 - 220] nm - correspondant au profil implanté (ligne pointillé), et l'autre à des profondeurs plus importantes (ligne pleine). La ligne fine est l'ajustement par une fonction lognormale de la distribution de taille d'agrégats ayant cru à des profondeurs supérieure à 220 nm ($\sigma = 1.4$).

autres chalcogènes.

7.3 Discussion

Ces résultats expérimentaux soulèvent la question du lien entre les déviations observées au comportement LSW et le fait que la distribution de taille tende maintenant vers une lognormale. Plus généralement, quelle est la relation entre la forme de la distribution asymptotique de taille et les mécanismes microscopiques de la précipitation ? Nous comparerons d'abord la croissance par condensation et par coagulation dans un système de concentration homogène afin de déterminer quelles sont les informations déterminant la forme de la distribution de taille. Ensuite, nous discuterons des différences d'évolution d'un profil implanté avec un système homogène en terme de perte de mémoire des conditions initiales de croissance, à l'aide de la notion d'entropie de distribution. Nous montrerons que : (i) la distribution de taille expérimentale est proche de la distribution maximisant l'entropie, sous l'action efficace de la germination/croissance en dehors du profil d'implantation, (ii) la forme lognormale est une fonction qui n'a pas de signification physique en tant que telle, mais est néanmoins utile en pratique pour approcher la distribution de taille expérimentale.

7.3.1 Lien entre mécanismes de précipitation et forme de la distribution asymptotique de taille

Dans cette section, nous allons examiner le mûrissement d'un système de concentration initiale homogène, qui est une situation relativement bien clarifiée du point de vue expérimental et théorique, afin d'identifier comment les caractéristiques de mûrissement sont reliés aux informations apportées par chaque équation d'évolution.

De ce point de vue, la présentation théorique de Binder [29, 194] (partie 1.2.1) est intéressante car elle montre l'analogie du traitement du mûrissement dans les deux régimes de croissance - *a priori* très différents - que sont la condensation (menant à LSW) et la coagulation (menant à une forme proche d'une lognormale). L'équation d'évolution de la distribution de taille est donnée par (1.9) (page 16), et l'on conserve soit le premier membre si on s'occupe de condensation (i.e. de précipitation par agrégation de monomères ou de très petits polymères de soluté) soit le second s'il s'agit de coagulation (voir ci-dessous). L'observation d'une forme asymptotique de la distribution de taille aux temps longs de recuit est un caractère universel de systèmes relaxant vers l'équilibre (les dernières remarques du chapitre 1). Binder montre que le traitement asymptotique de ces deux régimes d'approximation de l'équation de croissance s'abordent de la même manière en posant que la forme de la distribution de taille est du type :

$$n_l(t) = t^y \tilde{n}(lt^{-x}) \quad (7.6)$$

avec les notations de Binder (la variable l est proportionnelle au volume de l'agrégat), ou

$$f(R, t) = t^{y1} \tilde{f}(Rt^{-x1}) \quad (7.7)$$

avec les notations de la partie sur le mûrissement (partie 1.2.3). Ceci est valable lorsque $t \rightarrow \infty$, où \tilde{f} (ou \tilde{n}) est la distribution asymptotique de taille. Ce sont les contraintes de conservation de la matière et les mécanismes de croissance) qui vont déterminer ensuite la valeur des exposants temporels et la forme précise de la distribution asymptotique.

La conservation de la quantité de matière s'écrit de la même manière, quel que soit le mécanisme dominant de précipitation :

$$\int_0^\infty l n_l(t) dl = cste \quad \text{ou} \quad \int_0^\infty R^3 f(R, t) dR = cste \quad (7.8)$$

ou, en utilisant la forme asymptotique de la distribution de taille :

$$\int_0^\infty v \tilde{n}(v) dv = cste \quad \text{ou} \quad \int_0^\infty u^3 \tilde{f}(u) du = cste \quad (7.9)$$

où l'on a fait les changements de variable $v = lt^{-x}$ et $u = Rt^{-x1}$ en utilisant les relations (7.6) et (7.7). D'où on en déduit pour la coagulation *et* la condensation $y = -2x$ ($y1 = -4x1$). Ce n'est donc pas cette équation de conservation qui explique la différence de forme de distribution de taille entre la LSW et la lognormale.

Dans le cas homogène, les particularités du mécanismes de croissance sont contenues dans les équations spécifiques d'évolution de la distribution de taille, données par ⁶ :

$$\left. \frac{\partial n_l(t)}{\partial t} \right|_{coag} = \frac{1}{2} \int_{lc}^l dl' W(l-l', l') \frac{n_{l'}(t)}{n_{l'}^{eq}} \frac{n_{l-l'}(t)}{n_{l-l'}^{eq}} - \frac{n_l(t)}{n_l^{eq}} \int_{lc}^\infty dl' W(l, l') \frac{n_{l'}(t)}{n_{l'}^{eq}} \quad (7.10)$$

⁶Cette équation est bien analogue à celle donnée par Smoluchowski [184]

dans le cas de la coagulation et :

$$\left. \frac{\partial n_l(t)}{\partial t} \right|_{cond} = \frac{\partial}{\partial l} \left[R_l \frac{\partial}{\partial l} n_l(t) - \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\Delta F_l}{k_B T} \right) R_l n_l(t) \right] \quad (7.11)$$

pour la condensation. Cette dernière peut s'aborder numériquement dans le cas infiniment dilué pour donner LSW, alors que la résolution dans le cas de la coagulation est compliquée par son caractère non linéaire, du fait que l'on permet l'agrégation entre clusters de taille quelconque. Il n'existe pas de solution analytique dans le cas général⁷, mais les expériences comme les résolutions numériques montrent que la forme asymptotique est proche d'une lognormale. Swift [195] a parmi les premiers vérifié expérimentalement l'existence d'une forme asymptotique de la distribution de taille proche d'une lognormale quand $t \rightarrow \infty$, en normalisant la taille des particules par leur taille moyenne. Ces observations allaient de pair avec des simulations numériques de coagulation brownienne par Hidy [196], qui montrait aussi que cette distribution asymptotique ne dépendait pas de la distribution initiale. Friedlander [197] a ensuite confirmé de manière théorique le comportement asymptotique des distributions de taille par la résolution de manière approchée des équations de coagulation.

Ainsi, ce sont des mécanismes microscopiques distincts qui induisent les différences de formes de distributions asymptotique de tailles. Comprendre pourquoi la distribution de taille trouvée expérimentalement dans une couche implantée est lognormale nécessite donc un examen des conditions microscopiques de croissance, pour y mettre en évidence les écarts au comportement LSW. Ce qui différencie fondamentalement notre système de celui où l'on observe LSW est son caractère inhomogène, avec pour conséquence le couplage de l'évolution dans l'espace des tailles d'agrégats et celle dans l'espace réel (densité d'agrégats en fonction de la profondeur, diffusion de soluté). C'est dans ce dernier que nous avons mis en évidence expérimentalement une déviation au mûrissement selon LSW : la germination/croissance d'agrégats en dehors du profil d'implantation (partie 7.2.4). Dans ce qui suit, nous faisons le lien entre cette observation et la convergence vers une forme lognormale, en interprétant la germination hors du profil d'implantation comme une perte de mémoire des conditions initiales.

7.3.2 Perte de mémoire de la situation initiale - Entropie de distribution

Dans les échantillons implantés séquentiellement $Pb+S$ et recuits (figure 7.5 et 7.6), la distribution spatiale des précipités après un recuit long (900 °C / 8 h) n'est plus du tout la même que la distribution initiale telle qu'on peut l'observer après un recuit court (900 °C / 1 h). La grande majorité des agrégats (>95 %) que l'on observe après 8 h de recuit n'existaient pas au bout de 1 h de recuit : ils ont progressivement germés dans cet intervalle de temps. Ce point est très différent du mûrissement selon LSW. Dans ce dernier cas, la germination est négligeable durant l'étape de mûrissement. Les précipités qui se dissolvent le font au profit de ceux déjà existants. Au bout d'un temps, même très long, de mûrissement *tous* les agrégats qui subsistent étaient présents auparavant, au contraire de ce que l'on observe dans l'évolution de nos couches implantées (figure 7.8). **Autrement dit, la mémoire de la situation initiale après mûrissement d'un système homogène (distribution LSW) est plus importante que dans le mûrissement d'une couche implantée, où**

⁷En faisant des hypothèses sur les taux de réaction $W(l,l')$ en régime brownien en dimension trois, Binder en déduit $x=1/2$.

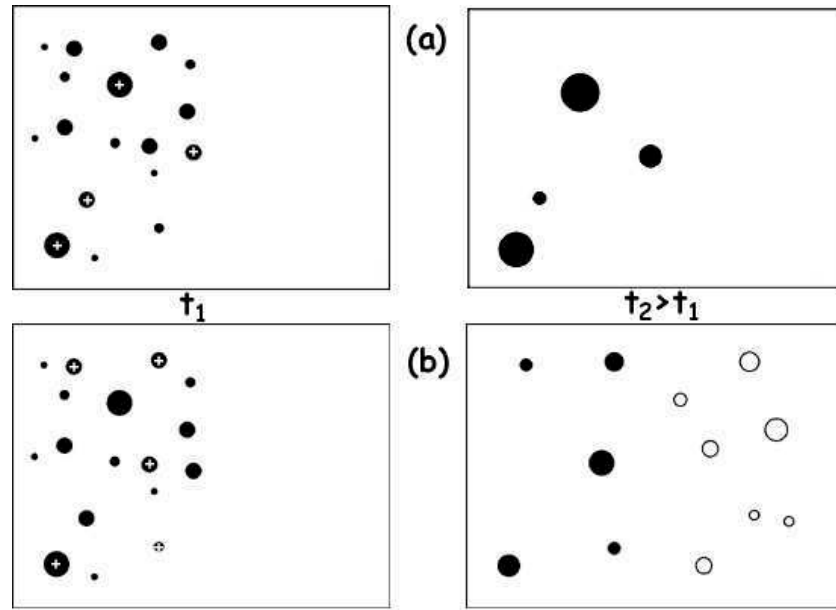


FIG. 7.8: Schéma permettant de comparer le mûrissement d'un profil implanté : (a) selon LSW, c'est à dire lorsque la solubilité est déterminée uniquement par l'équation de Gibbs Thompson ; (b) dans le cas de la croissance d'agrégats de PbS à partir d'un profil implanté. Dans le premier cas, les agrégats présents à $t_2 > t_1$ étaient tous présents initialement (croix blanches), alors que dans le second cas, des agrégats (symbolisés par des cercles vides) ont germé en dehors du profil d'implantation et n'étaient pas présents à t_1 .

l'on observe une distribution lognormale de taille. Dans ce deuxième cas, on perd au bout d'un temps suffisamment long toute l'information (ou la mémoire) de ce qu'était la distribution d'agrégats en fonction de leur profondeur et de leur taille dans le profil d'implantation.

L'interprétation ci-dessus met en valeur l'importance de la perte d'information dans l'évolution du système. Il est connu depuis Shannon [198] que l'on peut mesurer la quantité d'information contenue dans une distribution de probabilité f en calculant son entropie S par :

$$S = - \int f \ln f \quad (7.12)$$

Jaynes [199, 200] a montré ensuite comment l'entropie définie ci-dessus au sens de la théorie de l'information pouvait aussi s'appliquer en physique statistique : on montre par exemple que l'entropie est maximisée à l'équilibre, comme attendu par les premiers développements de la notion d'entropie en thermodynamique. Cette maximisation doit tenir compte des contraintes appliquées au système (telle qu'un volume ou une pression fixée, ...).

Dans la suite, nous présentons les grandes lignes de cette méthode et la pertinence de son application à l'étude de la précipitation, en montrant en particulier comment elle s'applique au cas de la croissance par coagulation. avant d'examiner l'application de ce principe à la détermination de la distribution de taille la plus probable dans le cas de la coagulation.

7.3.3 Croissance et maximisation de l'entropie

Ce sont Wang et Friedlander [201] qui ont les premiers mentionné le parallèle entre le fait de trouver une forme définie de distribution asymptotique de taille lors de la croissance et l'application de la mécanique statistique au problème de la thermodynamique des gaz :

« [...] There are certain likenesses to the kinetic theory of gases according to which, given sufficient time, all initial velocity distribution functions approach the Maxwellian form. . . »

Friedlander [182, 181] a ensuite introduit la notion d'entropie dans l'étude de la taille et de la composition chimique d'aérosols. Il est alors envisageable d'appliquer le principe de maximisation d'entropie à la détermination de la distribution de taille la plus probable.

En théorie de l'information [202], l'entropie d'une distribution est maximisé sous un certain nombre de contraintes que l'on peut écrire de manière générale :

$$\int C_i(u) f(u) du = \langle C_i \rangle \quad (7.13)$$

On peut montrer que la distribution f^* qui maximise l'entropie (7.12) est donnée par :

$$f^*(u) = \exp \left(\lambda_0 + \sum_i \lambda_i C_i(u) \right) \quad (7.14)$$

où les λ_i sont choisis de telle manière à satisfaire les contraintes (7.13), et la condition de normalisation $\int f^* = 1$ ⁸.

Dans l'étude de la croissance, ce sont les équations de conservation qui vont définir les contraintes auxquelles est soumise la distribution des tailles. La contrainte la plus simple est donnée par la conservation de la matière (équation (7.8)). La deuxième contrainte est l'équation d'évolution de la distribution de taille, par exemple (7.10) pour la coagulation et (7.11) pour la condensation. Ces équations sont bien des équations de conservation comme l'a montré Binder dans le cas de la condensation (voir partie 1.2.1 avec en particulier l'équation (1.11)). À la différence de la conservation de la matière, elle ne s'exprime pas simplement et renferme tout le reste de l'information concernant la croissance. Pour finir cette introduction au principe de maximisation d'entropie, remarquons que **toutes les contraintes ne contiennent pas la même quantité d'information. Dans certains cas (voir ci-dessous l'exemple de la croissance par coagulation),**

⁸En physique statistique la formulation est différente. On introduit la fonction de partition Z :

$$Z = \int \exp - \left(\sum_i \lambda_i C_i(u) \right) du \quad (7.15)$$

où les $\{\lambda_i\}$ sont les multiplicateurs de Lagrange, donnés par :

$$\langle C_i \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} \quad (7.16)$$

$$\lambda_0 = \ln Z \quad (7.17)$$

un petit nombre de contraintes suffisent pour obtenir une forme de distribution de taille proche de la forme que l'on obtiendrait si on tenait compte de toutes les contraintes. Dans le cas particulier de la croissance, nous attirerons particulièrement l'attention sur la quantité d'information qui est apportée par la connaissance des mécanismes précis d'agrégation.

Rosen [203] a le premier employé le principe de maximisation d'entropie dans le cas de la croissance d'agrégats (coagulation non fractale). En ne tenant compte que des contraintes de normalisation et de conservation du volume, il trouve $\tilde{n} = e^{-v}$. Ce résultat est une très bonne approximation des distributions trouvées par le calcul avec des noyaux de coagulation brownienne [197] dans la limite des grandes particules, montrant que l'information contenue dans ce noyau n'est pas très importante dans cette limite. Les distributions de taille observées expérimentalement après croissance par coagulation étant proches d'une forme lognormale [185], la partie grande taille de la lognormale signifie la maximisation de l'entropie de distribution qui ne tient pas compte du détail des mécanismes microscopiques mais seulement de la contrainte très générale de conservation de la matière. L'application du principe de maximisation d'entropie dans la limite des petites tailles montre en revanche que l'information du mécanisme de croissance n'est pas négligeable.

Dans la perspective tracée par Binder, qui souligne les similitudes de traitement de la croissance par coagulation et par condensation, il paraît donc intéressant d'examiner l'application du principe de maximisation d'entropie à la croissance par condensation.

7.3.4 Entropie et croissance à partir d'un profil implanté

Lorsque la concentration est homogène, la distribution de taille est de la forme LSW dans la limite des fractions volumiques nulles (partie 1.2.3). La prise en compte des seules contraintes de normalisation et de conservation de la matière conduit à la distribution $\tilde{n} = e^{-v}$, qui est manifestement très éloignée de LSW. Ainsi ces deux contraintes n'apportent pas suffisamment d'information sur le processus de mûrissement. Autrement dit, **l'information contenue dans l'équation d'évolution est particulièrement importante pour déterminer la forme finale LSW de la distribution asymptotique de taille.** Par ailleurs, la distribution de taille LSW s'élargit à mesure que la fraction volumique augmente, ce qui implique une augmentation de l'entropie⁹, qui peut s'interpréter à la lumière des mécanismes microscopiques de croissance. Dans la limite des fractions volumiques nulles, le taux de croissance (1.22) d'un agrégat est déterminé de manière univoque par le rapport de son rayon au rayon critique (1.21). Par contre, lorsque la fraction volumique augmente, le taux de croissance d'un agrégat donné va dépendre de plus en plus de son environnement local comme suggéré en page 22. Le gradient de concentration à la surface d'un agrégat n'est plus seulement déterminé par les effets de tension superficielle, mais aussi par les interactions avec ceux des agrégats proches. L'environnement d'un agrégat donné étant aléatoire (du fait de la nature aléatoire de la germination...), un terme stochastique intervient donc maintenant dans la loi de croissance du rayon et l'entropie de la distribution de taille augmente. **L'ajout d'un mécanisme de croissance supplémentaire et sa compétition avec celui reposant sur la tension superficielle conduit donc à un élargissement de la distribution de taille, i.e. une perte de contrôle de la**

⁹Ceci peut s'appréhender avec une gaussienne, dont l'entropie est donnée de manière générale par $S_g = \ln(\sigma\sqrt{2\pi e})$, avec σ l'écart type.

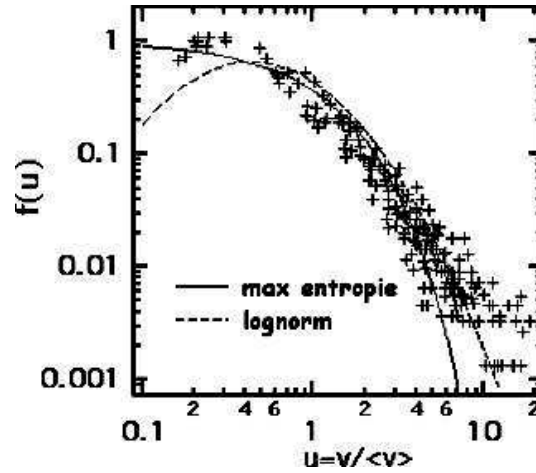


FIG. 7.9: Comparaison de l'ajustement de distributions expérimentales de volume de nanocristaux dans 12 échantillons différents de silice implantée séquentiellement par Cd+Se, Pb+Te, Pb+Se et Pb+S et recuit à des températures proches de 900 °C. la ligne en trait plein est la fonction $\tilde{n} = e^{-v}$ (voir texte) et la ligne pointillé la lognormale ajustant au mieux les données expérimentales.

croissance.

L'application du principe de maximisation de l'entropie à la croissance par coagulation indique que la seule contrainte de la conservation de la matière conduit à une distribution de taille proche d'une lognormale, dans la limite des grandes tailles. Dans nos échantillons préparés par implantation, on a conservation de la matière à condition de prendre une profondeur suffisante de matrice (et en négligeant la perte de matière par l'interface). La fonction maximisant l'entropie avec cette seule contrainte est donc comme dans le cas de la coagulation $\tilde{n} = e^{-v}$. Sur la figure 7.9 nous avons tracé cette fonction et nos données expérimentales (mesures de la distribution de taille sur l'intervalle de profondeur où l'on peut observer des agrégats, i.e. compatible avec l'hypothèse de conservation de la matière) : on constate comme dans le cas de la coagulation que (i) la fonction $\tilde{n} = e^{-v}$ est proche de nos données dans la limite des grandes tailles, (ii) alors qu'elle en dévie pour les petites tailles ($\tilde{n}(v=0) = 1$ bien qu'expérimentalement on ne trouve plus d'agrégats de taille nulle pour des temps de croissance suffisamment longs). Sur cette même figure, nous avons tracé une lognormale réduite ($\mu = 1$) dont l'écart type est choisi de manière à ajuster au mieux les données expérimentales dans la limite des grandes tailles. Elle a l'avantage de tendre vers 0 dans la limite des petites tailles. **Ainsi la lognormale n'a pas de sens physique en soit mais est une approximation très pratique de la distribution de taille réelle : elle modélise correctement la fonction d'entropie maximum pour les grandes tailles et tend vers 0 pour des tailles nulles.** De la même manière que dans le cas de la coagulation, nous concluons que le détail du (des) mécanisme(s) de germination/croissance n'ont que peu d'influence sur la forme précise de la distribution de taille.

Ainsi, les mécanismes de condensation qui sont essentiels dans le cas du mûrissement d'un système homogène (il assurent la convergence de la distribution asymptotique vers le type LSW) ne le sont plus dans celui du mûrissement dans nos échantillons, très inhomogènes, où la précipitation peut se faire en dehors du profil d'implantation. Ceci est cohérent avec

l'observation (partie 7.2.4) de la germination/croissance d'agrégats hors du profil d'implantation : nous l'avons vu, les caractéristiques d'évolution du système sont alors très éloigné de LSW. La nature aléatoire de la germination/croissance hors du profil d'implantation relâche la contrainte forte donnée par le taux de croissance LSW (équation (1.22)) et offre un chemin efficace d'augmentation d'entropie en diminuant la quantité d'information qu'elle apporte.

7.4 Conclusion

Les multiples mécanismes de diffusion et de germination/croissance consécutifs à l'utilisation de chalcogènes, mis en évidence au chapitre 6, sont responsables de l'élargissement de la distribution de taille, et de sa convergence vers une forme lognormale. Dans la limite des grandes tailles, cette dernière est en effet proche de la fonction de distribution qui maximise son entropie avec la seule contrainte de conservation de la matière. Les chapitres 5 et 6 ont mis en évidence l'importance des phénomènes redox dans la germination/croissance d'agrégats dans les verres d'oxydes. Ceux-ci ouvrent de nouveaux chemins de germination/croissance d'agrégats, favorisant ainsi un élargissement de la distribution de taille : sa relaxation vers la distribution d'entropie maximum ne prend en compte que des lois de conservation très générales telles que la conservation de la matière. Lorsque l'implantation est utilisée, le caractère inhomogène du système favorise cette relaxation, spécialement lorsque l'on cherche à faire croître des agrégats composites. Contrôler la croissance nécessite donc de restreindre le nombre de mécanismes de germination croissance, donc d'en favoriser un par rapport aux autres. Nous présentons au chapitre suivant, dans le cas particulier de *PbS*, une méthode utilisant l'implantation et permettant d'obtenir un meilleur contrôle de sa croissance grâce à un réglage des conditions physico-chimiques de croissance par la composition de la matrice hôte.

Chapitre 8

Nouvelle synthèse et propriétés optiques de nanocristaux de PbS dans les verres

Dans le chapitre 6, nous avons montré en utilisant l'implantation d'ions, que les interactions physico-chimiques des éléments implantés dans le verre jouent un rôle incontournable dans les processus de germination/croissance ultérieurs. En particulier, le soufre est présent sous de nombreuses formes redox dans les verres silicates : nous avons montré que deux d'entre elles, $-II$ et $+VI$, déterminent de manière importante les caractéristiques de la croissance. Tout d'abord, elles entrent en compétition dans la précipitation avec le Pb en donnant respectivement PbS ou $PbSO_4$. Ensuite leurs interactions chimiques avec le réseau sont différentes, ce qui induit de très fortes disparités de mobilité entre $S(-II)$ peu mobile et $S(+VI)$ au contraire très mobile. Par conséquent, les mécanismes de germination/croissance sont multiples, accélérant la relaxation de la distribution de taille vers sa forme la plus probable proche d'une lognormale (chapitre 7). Ainsi le manque de contrôle de la distribution de taille a pour cause microscopique le manque de maîtrise des conditions chimiques de la croissance. L'utilisation de l'implantation d'ions ne conduit pas automatiquement au contrôle de la croissance.

Ici, nous présentons une nouvelle méthode de synthèse d'agrégats de PbS dans les verres, permettant d'envisager un découplage plus important que les synthèses précédentes dans les verres de la physico-chimie de la précipitation d'une part et de la densité d'agrégats synthétisés d'autre part. Cette méthode est basée sur l'implantation de S dans un verre au PbO (partie 8.1) Nous montrerons (partie 8.3) que les agrégats de PbS ainsi synthétisés ont des propriétés d'émission particulièrement intéressante, tant du point de vue fondamental que des applications pratiques, après avoir présenté brièvement les propriétés électroniques d'agrégats de PbS (partie 8.2).

Ce chapitre est construit autour de deux articles :

1. "PbS nanocrystal synthesis in Pb-containing silicate glass", R. Espiau de Lamaëstre and H. Bernas, *J. Appl. Phys.* 98 (2005)104310.
2. "Evidence for "Dark exciton" state of PbS nanocrystals in a silicate glass" R. Espiau de Lamaëstre, H. Bernas, D.Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 181115.

8.1 Nouvelle synthèse de PbS dans les verres par implantation de soufre dans des verres au Pb

Dans cette partie nous présentons une nouvelle synthèse d'agrégats de PbS dans les verres consistant à implanter du soufre dans un verre au Pb avant de le recuire aux alentours de sa T_g . Cette méthode nous permet de contrôler la physico-chimie de la croissance des agrégats par le choix de la composition du verre. Elle a aussi l'avantage concomitant de réaliser un taux de dopage en nanocristaux très important : en effet, (i) Pb est un élément incorporable en grande quantité dans un verre silicate (annexe A.3), (ii) l'utilisation de l'implantation pour introduire le soufre dans le verre permet de dépasser aisément sa faible rétention dans les silicates.

PbS nanocrystal synthesis in Pb-containing silicate glasses

R. Espiau de Lamaëstre

*Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, Unité Mixte de Recherche (UMR) 8609
Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université Paris Sud, 91405 Orsay Campus,
France and Fontainebleau Research Center, Corning, 77210 Avon, France*

H. Bernas^{a)}

*Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse, Unité Mixte de Recherche (UMR) 8609
Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Université Paris Sud,
91405 Orsay Campus, France*

(Received 12 May 2005; accepted 7 October 2005; published online 30 November 2005)

We describe a synthesis of PbS nanocrystals in glasses, involving 150 keV sulfur implantation into Pb-containing silicate glasses at peak concentrations up to 3.6 at. % and postannealing around the glass transition temperature (500–600 °C). The PbS nanocrystals, whose growth is evidenced by transmission electron microscopy, display intense photoluminescence (PL) in the 1–1.5 μm wavelength range. Besides bypassing the sulfur retention problem occurring in traditional glass fusion techniques, our method improves control over nucleation and growth. The latter is demonstrated by the impact on the PbS nanocrystal PL properties of progressively replacing CaO by ZnO in a S-implanted Pb glass. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2132091]

I. INTRODUCTION

Synthesizing semiconductor nanocrystals in glasses is of considerable interest for photonic applications since the quantum confinement of photon- or electron-induced carriers gives rise to several remarkable optical properties. For example, quantum-dot-doped materials may be used as gain media for lasers.^{1,2} The fast nonlinear absorption of PbS-doped glasses makes them candidates for use as saturable absorbers.^{3,4} Moreover, in the case of PbS, its low bulk band-gap energy ($E_g=0.41$ eV) and small effective mass ($m^*=0.12m_0$) combine to allow wavelength tuning in a broad range: an effective band gap around 1.5 μm is obtained for average nanocrystal radii around 3 nm (strong confinement regime).

The control of semiconductor nanocrystal nucleation and growth in glasses poses a number of basic problems, however. These are related to the complex thermodynamics of such multicomponent systems, e.g., their diffusion properties and phase diagrams are strongly affected by multiple charge state and defect interactions. Traditional preparation methods consist in introducing the nanocrystal components directly into the glass melt. After pouring and cooling, the glass may be heated to promote more or less controlled nanocrystal growth. This method has been successfully applied to the synthesis of PbS in silicate glasses.⁵ Fine adjustment of the glass composition is compulsory to obtain adequate sulfur retention during glass melting and is also important (although rarely mentioned) for nucleation and growth control during subsequent annealing. Rather low maximum chalcogenide concentrations were obtained in this way: about 0.1 at. % in borosilicate glasses^{6–9} and below 1 at. % in phosphate glasses.^{10,11} Ion implantation is apparently an at-

tractive solution to the problem of sulfur retention, as the implants' depth and concentration may be controlled via the implantation energy and fluence. PbS nanocrystal synthesis was reported by high-dose ($2.5\text{--}7.5\times 10^{16}$ at. cm^{-2}) implantation of both Pb and S into pure silica followed by annealing at 1000 °C.^{12–15} However, growth control turns out to be poorer than by using the fusion method, and even control over the depth dependence of nanocrystal growth is lost.^{13,16} We have shown elsewhere that the use of ion implantation in pure silica cannot circumvent the quite complex chemical interactions of chalcogen elements with both Pb and the glass host.^{17,18} In the work presented here, we have implemented an alternate solution to PbS nanocrystal synthesis by combining a nonequilibrium technique (ion implantation of S) with adequate control over the chemical properties of Pb-containing soda-lime glasses.

Controlling PbS nanocrystal synthesis in silicate glasses simultaneously requires a means of introducing a significant amount of sulfur while adjusting the glass composition so as to control the precipitation chemistry. We show that both of these constraints may be satisfied independently by sulfur ion implantation into appropriate Pb-containing silicate glasses. We demonstrate that rather high PbS nanocrystal concentrations may be obtained by this hybrid method. We then extend it to a wider range of glass compositions, facilitating control of PbS nanocrystal growth. An example involves the progressive replacement of CaO by ZnO in a Pb-containing soda-lime silicate glass.

II. EXPERIMENT

Glasses were prepared at the Corning Research Center by adding lead oxide to a silicate base glass: the components were mixed in silica crucibles before melting at 1550 °C for 3 h *in air*. After pouring, glasses were annealed for 1 h at 580 °C and cooled slowly to avoid strain. Table I shows the

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; FAX: +33 16915 5268; electronic mail: bernas@csnsm.in2p3.fr

TABLE I. Lead-glass composition and glass transition temperature T_g (DTA curve onset) of the samples studied in this work and corresponding sulfur implantation fluences (the implantation energy was 150 keV). The total (ZnO+CaO) composition was always 8.5 mol %.

mol %	Pb3	ZnPb0	ZnPb1	ZnPb5	ZnPb9
SiO ₂	64	74	74	74	74
Na ₂ O	15.5	16	16	16	16
CaO	10.5	8.5	7	3.5	0
ZnO	0	0	1.5	5	8.5
PbO	10	1.5	1.5	1.5	1.5
T_g (°C)	495	535	530	515	515
Pb (at. %)	3.6	0.5	0.5	0.5	0.5
Fluence (at. cm ⁻²)	3.4×10^{16}	4.7×10^{15}	4.7×10^{15}	4.7×10^{15}	4.7×10^{15}

batch compositions used in this work. The glass referenced Pb3 (resp. PbZn) contains 3.6 at. % (resp. 0.5 at. %) Pb, i.e., an order of magnitude above the upper limit (<1 wt. % SO₃ leading to 0.3 at. % S) reached^{19,20} by melting the same glass in a SO₃ atmosphere. Their glass transition temperatures T_g are in the range of 500–540 °C. Sulfur was added to the glass by ion implantation using the IRMA (Ref. 21) facility at Orsay. Sulfur ions were implanted at 150 keV at fluences (Table I) such that the maximum S concentration was equal [according to stopping and range of ions in matter (SRIM) simulations]²² to that of Pb. Samples were postannealed in a quartz tube furnace under dry N₂ atmosphere at temperatures close to T_g . Precipitated phases were monitored via transmission electron microscopy (TEM) with a Philips CM12 microscope operated at 120 kV. Continuous-wave (cw) photoluminescence (PL) spectra, obtained at room temperature with a InGaAs detector, also allowed monitoring of the nanocrystal growth from knowledge of the size-wavelength relation.²³

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. PbS nanocrystal growth from a S-implanted lead glass

The TEM observation of our S-implanted Pb3 glass annealed for 1 h at 570 °C clearly shows (Fig. 1) the growth of PbS nanocrystals (average radius of 3–4 nm around the implanted sulfur depth distribution maximum, ca. 150 nm). As-

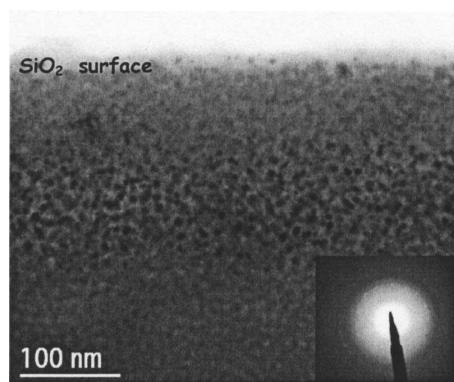


FIG. 1. TEM micrograph of S-implanted Pb3 glass after a 1 h anneal at 570 °C. Inset: selective area electron diffraction showing diffraction spots and narrow rings due to PbS nanocrystals.

suming that the entirety of implanted sulfur has precipitated into 3.5 nm radius nanocrystals, the average nanocrystal density within the implanted layer would be 2×10^{18} cm⁻³ (i.e., 2×10^{13} /implanted cm²). The nanocrystal density on the TEM micrograph (Fig. 1) is compatible with this figure. PbSO₄ precipitates, which were found previously²⁴ after (Pb+S) coimplantation into pure silica, are absent due to the use of a glass of higher basicity (soda-lime silicate instead of pure silica), favoring the reduced sulfur form S(-II) at the expense of the oxidized form S(+VI).^{19,20,25} Nucleation outside of the implanted profile is limited; measurements of the sulfur diffusion profile by secondary ion mass spectrometry (not shown here) of a S-implanted silicate glass (74 mol % SiO₂, 16 mol % Na₂O, and 10 mol % CaO) annealed at temperatures up to 100 °C above T_g exhibit no diffusion tail, as opposed to those observed in similar experiments with a pure silica host.²⁶ In the latter, the diffusion tail was ascribed to the very mobile oxidized sulfur S(+VI), whose concentration must be far lower in the base silicate glass used here.

B. Photoluminescence

The PL spectrum of the sample shown in Fig. 2 peaks at a wavelength of 1.56 μm. According to Wang and Herron,²³ this corresponds to the effective gap of a 3.5 nm radius PbS

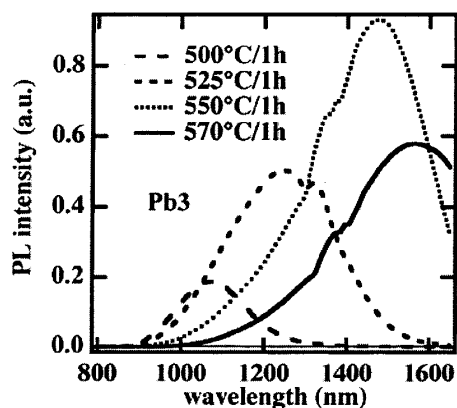


FIG. 2. PL spectra of the S-implanted Pb3 glass after a 1 h anneal at different temperatures. The PL intensity is maximized at temperatures close to T_g . The maximum PL shifts towards longer wavelengths as the annealing temperature is increased, i.e., as growth proceeds.

nanocrystal. This indicates that the PL of our sample is due to direct recombination inside the confined exciton, an interpretation that is confirmed by the redshift of the PL maximum wavelength as the nanocrystal size and effective gap grow by annealing at increasing temperatures. The Stokes shift of the PL is hence rather small in our samples, in accordance with observations of colloidal PbS nanocrystals.²⁷ This is in strong contrast to the case of cadmium chalcogenide nanocrystals grown in similar glass hosts: in that case, the PL is due to transitions between states in excitons that are trapped on nanocrystal surfaces, and such states display a large Stokes shift.²⁸ More detailed emission property studies²⁹ show that PbS nanocrystals synthesized in the way described here have a higher excitation cross section than that of Er in glasses and display a temperature-dependent radiative lifetime ascribed to the presence of a dark exciton state. Such results enhance the value of this hybrid synthesis scheme for the use of PbS-doped glasses in optical applications. In the following, we reverse this approach and use PL to monitor growth properties, assuming that the PL maximum is always close to the effective gap of our nanocrystals.

C. Controlling nanocrystal nucleation and growth

Nanocluster nucleation and initial growth can only occur via component species' mobility. Systematic studies³⁰ have shown that for the majority of metal ions in glasses, significant mobility only sets in at temperatures within 10%–15% of T_g . Hence there is a kinetic limitation to the process, possibly involving collective motion in the glass. For PbS nanocluster synthesis in our S-implanted lead-containing glasses, annealing at 440 °C, well below T_g , leads to a PL intensity increase at a fixed wavelength of about 1 μm [Fig. 3(a)]. We interpret this result as an increase in the number of PbS nanocrystals ("nucleation regime") with a mean radius $\langle R \rangle \approx 1.9$ nm. This agrees with the observations on cadmium chalcogenide nanocrystals synthesized by implantation in pure silica^{31,32} in which the earliest stage consists in an increase of the precipitate volume fraction at a constant size of a few nanometers. Unfortunately, in our case the nanocluster size is at the very limit of high-resolution TEM (HRTEM) measuring possibilities for nanoclusters in a glass matrix so that no significant information on the nucleation time evolution may be obtained. On the other hand, when annealed above T_g , the PL shifts to longer wavelengths with little variation in intensity: this behavior [Fig. 3(b)] is ascribed to nanocrystal growth ("growth regime"). Assuming that PL broadening is mostly due to size inhomogeneity and using the size-gap relation, an estimate of the size distribution full width at half maximum (FWHM) is $\text{FWHM}/\langle R \rangle \approx 20\%$ in the nucleation regime and 30%–35% in the growth regime. This is half that observed in (Pb+S) coimplanted silica ($\text{FWHM}/\langle R \rangle \approx 60\%$, confirmed by TEM),¹⁸ demonstrating that our synthesis technique provides rather good control over nucleation and growth of PbS nanocrystals.

Ideally, a direct determination of the nanocrystal radius (via high-resolution transmission electron microscopy, for example) as a function of annealing temperature and time should allow comparison to nucleation and growth models.

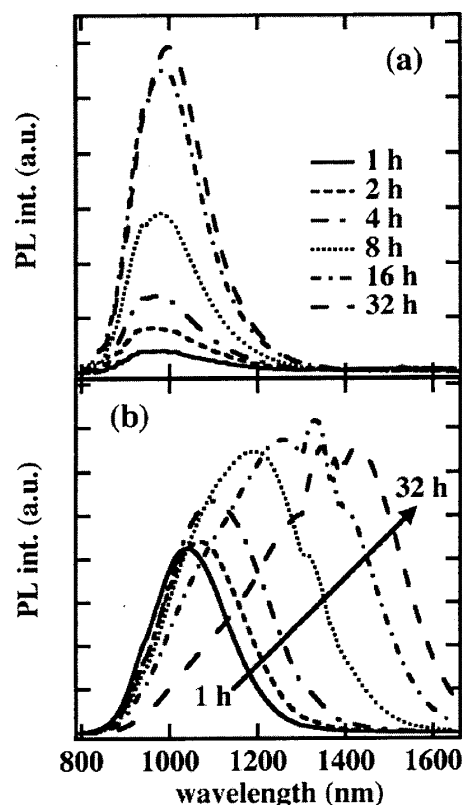


FIG. 3. PL spectra of S-implanted Pb3 glass at (a) 440 °C and (b) 500 °C, after increasing annealing durations. The PL intensity after a 500 °C anneal is one to two orders of magnitude higher than after a 440 °C anneal.

In our case, this approach is unfortunately invalidated by the fact that we deal with a very inhomogeneous PbS nanocrystal density distribution due to the S implantation profile so that usual nucleation and growth schemes assuming homogeneous distributions³³ no longer apply. For example, analytical calculations and simulations³⁴ indicate—and experiments^{13,17} confirm—that the size distribution shape then deviates significantly from the classical Lifshitz-Slyozov-Wagner³⁵ (LSW) coarsening size distribution.

As PbO is easily included into silicate glasses, the use of ion implantation to control the amount of sulfur in the host allows exploration of a broad glass composition range. ZnO is commonly used in glasses designed for lead chalcogenide nanocrystal growth^{5–11} because it improves chalcogenide retention,^{36,37} but it can also affect nucleation and growth, as shown in the case of CdSSe nanocrystals in Zn-containing glasses,^{38,39} where Zn replaced the metal in the chalcogenide composition. Another example is that of extended x-ray-absorption fine structure (EXAFS) studies⁴⁰ showing that while Se is preferentially linked to Zn in ZnO-containing silicate glasses, it is strongly coordinated to oxygen in Zn-free glasses. In order to verify the influence of the ZnO content on nucleation and growth, we progressively replaced CaO by ZnO in an initially Zn-free soda-lime silicate glass

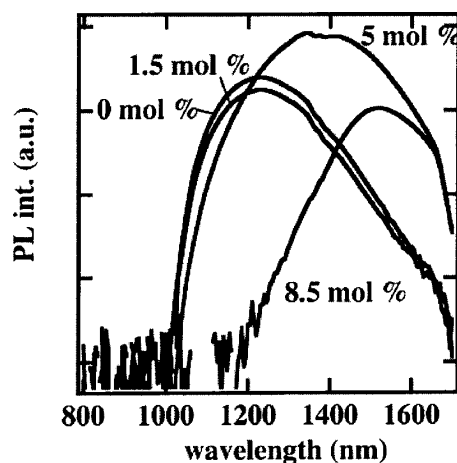


FIG. 4. PL spectra of PbZn glasses (each curve corresponds to a different ZnO molar content) after S implantation and a 2 h postanneal at 600 °C. Note that the ordinate scale is logarithmic.

(see PbZn glasses in Table I) and studied the PL dependence after the same sulfur implantation and heat treatment (2 h at 600 °C) as in the previous case. Figure 4 and Table II show that the redshift of the PL (related to the PbS nanocrystal size) increases with the ZnO concentration. The narrowest PL linewidth (FWHM=180 nm) corresponded to a size distribution of only $\text{FWHM}/\langle R \rangle \approx 15\%$, a figure rarely encountered. This value was obtained for a glass in which CaO was entirely replaced by ZnO; its PL was centered at $1.53 \mu\text{m}$, demonstrating the possibilities of our technique for designing an highly doped optically active medium in the optical telecommunication wavelength range. The PL line intensity was some ten times higher for a ZnO concentration of 5 mol %; its FWHM was then about 250 nm, corresponding to a size distribution of ca. 25%. We note that the PL intensity varied by about an order of magnitude depending on whether low- or high-ZnO-concentration (or mixed ZnO–CaO) glasses were used, whereas the glasses were all implanted with the same S fluence. This is another clear manifestation of the complex chemistry leading to growth of PbS nanocrystals in oxide glasses.¹⁸

What is the effect of an increased Zn content on nucleation and growth of PbS nanocrystals? Nanocrystal growth is faster because Zn weakens S bonding to the glass network⁴⁰ and thus S is more likely to diffuse. On the other hand, the nucleation rate of PbS (and hence the PL intensity) is somewhat lower in Zn-rich glasses because Pb competes with Zn in binding to chalcogenides. With zinc diffusion being faster than that of Pb in silicates,⁴¹ we conjecture that (an unknown

proportion of) ZnS clusters may form initially; whereas later the more stable PbS phase is formed because the PbS bond enthalpy (347 kJ/mol) is higher than that of ZnS (205 kJ/mol).⁴² This would explain why the maximum PL intensity is reached when the mixed ZnO–CaO glass is used as host. In a Zn-free glass, PbS precipitation could be hindered by the slow lead diffusion within the glass, leading to a very small growth rate. At high Zn concentrations, sulfur may diffuse faster, accelerating PbS growth, but ZnS nanocluster formation could limit the volume fraction of PbS nanoclusters. The optimum yield for PbS nanoclusters would then be reached for a mixed CaO–ZnO glass due to a trade-off between the Zn-aided S diffusion which accelerates PbS nanocluster growth and the drawback of ZnS nanocluster formation. The maximum precipitation efficiency is obtained at the expense of growth control, the size distribution broadening (hence the PL spectrum width) being enhanced, probably by competing Zn-free versus Zn-rich nucleation and growth mechanisms.

Finally, we note that if ZnS nanocrystals do grow, their gap is at least 3.6 eV, hence their PL is centered at wavelengths well above those observed here and does not contribute to our spectra. On the other hand, an effect of Zn impurity (or nanocluster) absorption on the PL excitation mechanism of PbS nanocrystals cannot be excluded at this stage.

IV. CONCLUSION

We have successfully synthesized PbS nanocrystals by annealing (around T_g) a sulfur-implanted Pb-containing silicate glass. In doing so, we circumvented two major drawbacks of previous methods. The use of S implantation helps us to overcome the retention problem of traditional methods, and the concomitant possibility of accessing a wide range of Pb-containing glass compositions allows rather precise PbS nanocrystal nucleation and growth control. The technique is therefore far more effective than sequential implantation of the components in pure silica. Combined with this hybrid technique, the addition of Zn to the Pb-glass composition should allow fabrication of waveguides doped with a high volume fraction of PbS nanocrystals, whose relatively narrow size distribution (ca. 15% at a wavelength of $1.53 \mu\text{m}$) is of considerable interest for optical telecommunications.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to O. Kaitasov and S. Collin for considerable technical assistance and to F. Priolo for insightful comments.

TABLE II. PL spectra wavelength (λ), full width at half maximum (FWHM), and intensity (I) for S-implanted PbZn glasses postannealed for 2 h at 600 °C (see Fig. 4).

	PbZn0	PbZn1	PbZn5	PbZn9
λ (nm)	1240	1240	1380	1530
FWHM (nm)	200	200	250	180
I (a.u.)	0.17	0.25	0.8	0.11

¹H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. Smith, and V. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4614 (2002).

²M. A. Petruska, A. V. Malko, P. M. Voyles, and V. Klimov, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **15**, 610 (2003).

³K. Wundke, S. Pötting, J. Auxier, A. Schülzgen, N. Peyghambarian, and N. F. Borrelli, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 10 (2000).

⁴G. Tamulaitis, V. Gulbinas, G. Kodis, A. Dementjev, L. Valkunas, I. Motchalov, and H. Raaben, *J. Appl. Phys.* **88**, 178 (2000).

⁵N. F. Borelli and D. W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **180**, 25 (1994).

⁶G. Kellermann, A. F. Craievitch, L. C. Barbosa, and O. L. Alves, *J. Non-Cryst. Solids* **293–295**, 517 (2001).

- ⁷B. G. Potter and J. H. Simmons, Phys. Rev. B **37**, 10838 (1988).
- ⁸G. P. Banfi, V. Degiorgio, and B. Speit, J. Appl. Phys. **74**, 6925 (1993).
- ⁹V. Esch *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 7450 (1990).
- ¹⁰E. V. Kolobkova, A. A. Lipovskii, N. V. Nikonorov, and A. A. Sitnikova, Phys. Status Solidi A **147**, K65 (1995).
- ¹¹A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, and V. D. Petrik, J. Cryst. Growth **184/185**, 365 (1998).
- ¹²A. Meldrum *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **536**, 317 (1999).
- ¹³A. Meldrum, E. Sonder, R. A. Zuhr, I. M. Anderson, J. D. Budai, C. W. White, L. A. Boatner, and D. O. Henderson, J. Mater. Res. **14**(12), 4489 (1999).
- ¹⁴C. W. White *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **504**, 399 (1999).
- ¹⁵A. Meldrum, C. W. White, L. A. Boatner, I. M. Anderson, R. A. Zuhr, E. Sonder, J. D. Budai, and D. O. Henderson, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **148**, 957 (1999).
- ¹⁶R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, and F. Jomard, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **216**, 402 (2004).
- ¹⁷R. Espiau de Lamaestre and H. Bernas (unpublished).
- ¹⁸R. Espiau de Lamaestre, J. Majimel, F. Jomard, and H. Bernas, J. Phys. Chem. B **109**, 19148 (2005).
- ¹⁹M. B. Volf, *Chemical Approach to Glass* (Elsevier Science, New York, 1984), p. 524.
- ²⁰J. E. Shelby, *Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts* (ASM International, Materials Park, OH, 1996), p. 191.
- ²¹J. Chaumont, F. Lalu, and M. Salomé, Nucl. Instrum. Methods **189**, 193 (1981).
- ²²J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York, 1985).
- ²³Y. Wang and N. Herron, Phys. Rev. B **42**, 7253 (1990).
- ²⁴R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, Ch. Ricolleau, and J. Majimel, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B (in press).
- ²⁵H. D. Schreiber, S. J. Kozak, G. B. Balzas, A. L. Fritchman, and C. W. Schreiber, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1680 (1989).
- ²⁶R. Espiau de Lamaestre, F. Jomard, J. Majimel, and H. Bernas, J. Non-Cryst. Solids **351**, 3031 (2005).
- ²⁷M. J. Fernée, A. Watt, J. Warner, S. Cooper, N. Heckenberg, and H. Rubinsztein-Dunlop, Nanotechnology **14**, 991 (2003).
- ²⁸V. Jungnickel and F. Henneberger, J. Lumin. **70**, 238 (1996).
- ²⁹R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, D. Pacifici, G. Franzo, and F. Priolo (unpublished).
- ³⁰C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids **134**, 169 (1991).
- ³¹A. Ekimov, J. Lumin. **70**, 1 (1996).
- ³²O. Lublinskaya, S. Gurevich, A. Ekimov, I. Kudryavtsev, A. Osinskii, M. Gandais, and Y. Wang, J. Cryst. Growth **184/185**, 360 (1998).
- ³³L. Ratke and P. W. Voorhees, *Growth and Coarsening* (Springer, Berlin, 2002).
- ³⁴V. A. Borodin, K. H. Heinig, and S. Reiss, Phys. Rev. B **56**, 5332 (1997).
- ³⁵I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961); C. Wagner, Z. Elektrochem. **65**, 581 (1961).
- ³⁶R. R. Shively, Jr. and W. A. Weyl, J. Am. Ceram. Soc. **30**, 311 (1947).
- ³⁷A. Dietzel, Glastechn. Ber. **1**, 1 (1941).
- ³⁸S. Brekhovskikh, G. Galimov, Y. Nikomov, P. A. Neich, and L. Semina, Sov. J. Glass Phys. Chem. **6**, 231 (1980).
- ³⁹N. F. Borelli, D. W. Hall, H. J. Holland, and D. W. Smith, J. Appl. Phys. **61**, 5399 (1987).
- ⁴⁰A. Ramos, C. Levelut, and J. Petiau, J. Non-Cryst. Solids **151**, 13 (1992).
- ⁴¹W. Chengyu and Z. Xuelu, Glastechn. Ber. **60**, 324 (1987).
- ⁴²*CRC Handbook of Chemistry and Physics* edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, 2000).

8.2 Structure électronique d'agrégats de *PbS*

Les effets du confinement quantique sur les propriétés optiques - discrétisation du spectre des excitations optiques, accroissement de la force d'oscillateur, non-linéarités exaltées et rapides, photoluminescence efficace - seront visibles lorsque la longueur d'onde de de Broglie des excitations élémentaires sera de l'ordre de grandeur de la taille du nanocristal (partie 8.2.1). Plusieurs modèles ont été développés pour en rendre compte plus quantitativement. Le premier, et le plus simple, utilise l'approximation de la masse effective (annexe E). Les versions améliorées de ce modèle rendent bien compte des propriétés optiques d'agrégats de semiconducteurs II-V et surtout II-VI. En revanche, ce modèle ne s'applique pas bien aux cas des sels de plomb, et donc en particulier à *PbS*. En effet leur structure cristalline est différente, ce qui induit de fortes modifications de leur propriétés électroniques, et donc de l'effet du confinement sur ces dernières (partie 8.2.2). Comme nos expériences de PL (partie 8.3) donnent des détails sur la structure fine du niveau excitonique d'émission, nous présenterons finalement les différentes interactions à prendre en compte pour sa détermination (partie 8.2.3)

8.2.1 Confinement d'excitons

Le premier état excité d'un semiconducteur correspond à l'envoi d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, et donc à la création concomitante d'un trou dans une bande de valence. L'électron et le trou subissant une interaction coulombienne réciproque, on forme alors un exciton dit de Wannier. Le calcul des niveaux d'énergie de l'exciton est analogue au problème de l'atome d'hydrogène, et on peut donc définir un rayon de Bohr de l'exciton a_B et son énergie de liaison Ry^* selon :

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar}{\mu e^2} = 0,53 \frac{\epsilon m_0}{\mu} \gg a_0 \quad (8.1)$$

$$Ry^* = \frac{e^2}{2\epsilon a_B} = \frac{\mu e^4}{2\epsilon \hbar^2} = 13.6 \text{ eV} \frac{\mu}{m_0 \epsilon^2} \ll Ry \quad (8.2)$$

où ϵ et μ sont respectivement la constante diélectrique et la masse réduite du semiconducteur, m_0 la masse de l'électron libre et a_0 le rayon de Bohr et Ry l'énergie Rydberg de l'atome d'hydrogène. Il faut alors s'attendre à des modifications des niveaux d'énergie quand la taille du nanocristal approche celle du rayon de Bohr de l'exciton (figure B.9). Pour *PbS* le rayon de Bohr de l'exciton est de l'ordre de 15 nm. Tous les agrégats synthétisés dans ce travail seront en régime de confinement fort.

8.2.2 Relation taille-gap pour des agrégats de *PbS*

Les chalcogénures de plomb ont une structure cristallographique de type NaCl $Fm\bar{3}m$, contrairement aux semiconducteurs III-V ou II-VI qui sont eux du type $F4\bar{3}m$. Par conséquent, leur structure électronique est différente, avec un gap direct situé non pas au centre de la zone de Brillouin mais aux quatre points L équivalents. La fonction de Bloch du bord de la bande de valence est de symétrie s alors que celle du bord de la bande de conduction est de symétrie p_z , où z est la direction 111 du réseau cubique. Par ailleurs, la structure de bande est non parabolique (et anisotrope) au voisinage du gap. Ainsi, il est exclu d'utiliser l'approximation de la masse effective dans le cas de *PbS*.

D'autres approches ont donc été développées, dont nous ne présenterons que celle appelée modèle hyperbolique (Wang et Herron [204, 205, 206, 207, 208]).

Les hypothèses du modèle hyperbolique sont les suivantes :

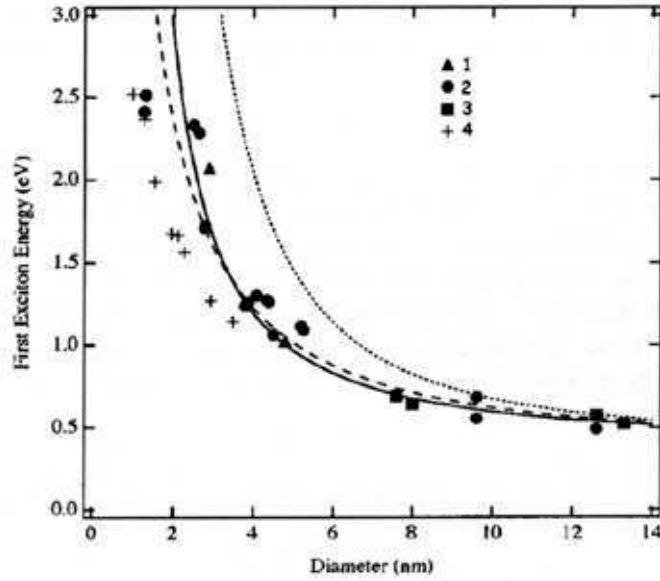


FIG. 8.1: Énergie de la première transition excitonique d'agrégats de PbS. Comparaison des calculs théoriques suivant l'approximation de la masse effective (ligne pointillée), le modèle de la bande hyperbolique [207] (ligne tiretée), et suivant le formalisme $k.p$ à 4 bandes [209]. Les deux derniers modèles sont en accord avec les données expérimentales (triangles [209], ronds [208], carrés [210], croix [211]).

- l'excitation la plus basse du réseau PbS est le transfert d'un électron du S^- vers le Pb^+ avec un coût en énergie égal à l'énergie du gap ;
- seules deux bandes sont importantes pour le calcul du gap : la bande de valence et la bande de conduction au point L de la zone de Brillouin.

Dans le cas de PbS (mais pas de PbSe) l'anisotropie des masses effectives au point L est faible et on peut utiliser $m^* = 0,085 m_0$. Le gap d'un agrégat de rayon R s'écrit dans le cadre de ce modèle :

$$\Delta E = \sqrt{E_g^2 + \frac{2\hbar^2 E_g}{m^*} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2} \quad (8.3)$$

Le modèle hyperbolique est une approximation très correcte des données expérimentales pour $E_g = 0,41$ eV et $m^* = 0,085 m_0$ (figure 8.1).

8.2.3 Structure fine

Si le modèle hyperbolique est une très bonne approximation de l'énergie du premier état excité, il ne peut pas prédire en revanche l'énergie des transitions supérieures et encore moins la structure fine de la première transition. Il est nécessaire pour cela de tenir compte d'effets supplémentaires tels que (i) la présence d'autres bandes d'énergie supérieure à celle de la bande de conduction ou inférieure à celle de la bande de valence ; (ii) l'anisotropie de bande au point L, (iii) le couplage intervalle et (iv) les interactions de Coulomb et d'échange entre l'électron et le trou.

Seuls les deux premiers effets ont été abordés dans la littérature. Kang et Wise [209] ont

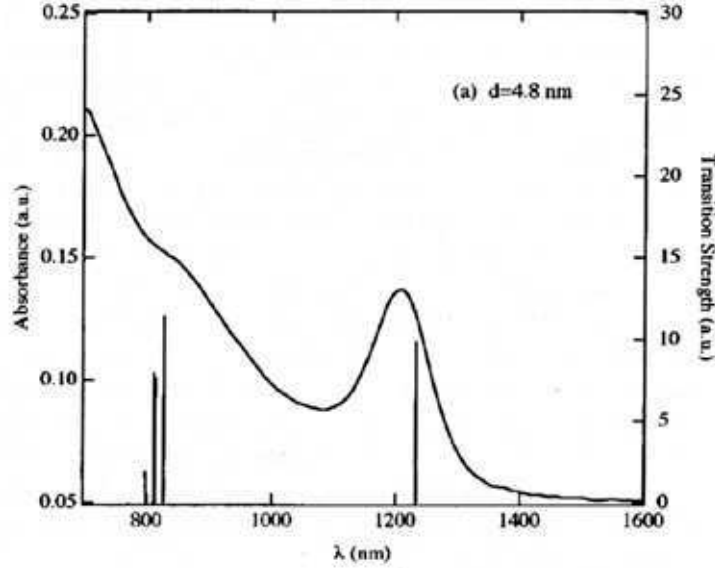


FIG. 8.2: *Effet de l'élargissement inhomogène sur le spectre d'absorption d'agrégats de PbS dans une matrice vitreuse.*

réalisé un calcul dans le cadre du formalisme $\mathbf{k.p}$ à quatre bandes (spin inclus) dans l'approximation isotrope (figure 8.3). Ce calcul donne des énergies de transitions proches de celles observées expérimentalement (figure 8.2). Cependant, l'anisotropie des bandes de conduction et de valence au point L est uniquement traitée en perturbation : ceci donne l'ordre de grandeur des modifications (quelques 10 meV) mais néglige le mélange éventuel de l'état fondamental de l'exciton avec des états de plus haute énergie et de symétrie différente. La prise en compte non perturbative de l'anisotropie de bande [212, 213] montre, en outre, l'existence d'une transition faiblement permise très proche en énergie de la transition fondamentale.

Les effets du couplage intervallée sont significatifs dans les nanocristaux de Si [214]. De même, PbS a son gap au point L de la zone de Brillouin qui est dégénéré quatre fois. Il est aussi possible de former des excitons indirects, avec l'aide de phonons. Dans un agrégat de PbS, les électrons *et* les phonons vont subir les effets de confinement, ce qui rend plus difficile l'analyse des effets de couplage intervallée [209]. On ne trouve pas d'étude complète de ces effets alors qu'ils sont du même ordre de grandeur que ceux liés à l'anisotropie, e.g. 10 meV à partir de l'énergie typique des phonons impliqués dans la formation d'excitons indirects dans PbS massif [209]. Un calcul de liaisons fortes montrant un état singulet (venant de l'exciton direct) + triplet (les trois excitons indirects possibles), dont le splitting est négligeable dans la gamme de taille considérée dans ce travail est donnée dans [213], mais ne semble pas prendre en compte les phonons.

Il est enfin nécessaire de prendre en compte les effets d'interaction électron-trou de Coulomb et d'échange. L'interaction de Coulomb est de l'ordre de 50 meV [209] ce qui est assez fort pour redistribuer les forces d'oscillateurs des transitions. Par ailleurs, l'interaction d'échange est de l'ordre de quelques meV [209].

Les phénomènes d'anisotropie de bande, de couplage intervallée, et d'interaction de Coulomb, mettant en jeu des énergies comparables, sont susceptibles de modifier de manière

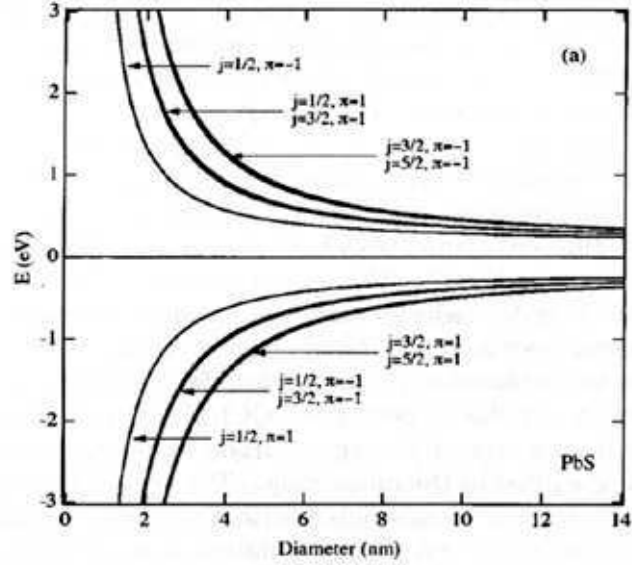


FIG. 8.3: Niveaux d'énergie de l'électron et du trou en fonction de la taille d'un nanocristal de PbS (d'après [209]). j est le moment angulaire total, et π la parité de la fonction d'onde du niveau.

importante la structure fine de la première transition excitonique. La mise en évidence expérimentale d'un état "noir" d'émission de nos agrégats de PbS (partie 8.3) devrait motiver des études de la structure fine de l'exciton, prenant en compte l'ensemble des termes d'interactions décrits plus haut.

8.3 Émission optique d'agrégats de PbS

Dans les agrégats à base de semiconducteur III-V et II-VI, l'émission peut se faire soit par recombinaison directe de l'exciton confiné dans le nanocristal, soit *via* des états de pièges à la surface des nanocristaux. La première composante a des temps de vie radiatifs de l'ordre de la nanoseconde, et un faible décalage Stokes de l'émission par rapport à l'absorption (dû principalement aux interactions exciton-phonon). Sa largeur est généralement dominée par l'élargissement inhomogène dû à la dispersion en taille. Au contraire, les recombinaisons *via* les pièges ont une durée de vie plus longue (de l'ordre de la microseconde) et leur spectre d'émission est très large et beaucoup plus décalé vers le rouge.

La nature des pièges n'est pas claire. Néanmoins il est reconnu expérimentalement que la surface joue un rôle important dans ce piégeage [215, 216, 217] : des nanocristaux dont la surface n'est pas passivée voient leur rendement de luminescence augmenté de manière importante lorsque les pièges de surface sont saturés avec des molécules organiques [218, 219, 220], ou bien lorsqu'un semiconducteur à plus grand gap est épitaxié sur sa surface ("capping") [221]. Ces pièges pourraient être des liaisons pendantes à la surface des nanocristaux.

8.3.1 Propriétés de luminescence

Dans la partie précédente, nous avons abordé les propriétés optiques d'agrégats en présence d'un champ électromagnétique (EM) : absorption et émission stimulée. On peut aussi observer une émission en l'absence de champ EM (émission spontanée). Pour expliquer ce phénomène, il faut traiter le champ EM de manière quantique. On peut aussi en rendre compte à l'aide des relations d'Einstein.

Transitions radiatives

Considérons un système à deux niveaux dans une cavité (corps noir) : en écrivant que les systèmes excités par absorption d'un photon se désexcitent soit par émission stimulée et spontanée, on trouve que le taux de recombinaison radiatif est donné par :

$$R_r = \frac{1}{\tau_r} = \frac{e^2 \omega_{ij}^2 \epsilon_m^{1/2} f_{ij}}{6\pi \epsilon_0 m_0 c^3} F^2 \quad (8.4)$$

où f_{ij} est la force d'oscillateur de la transition, et F est le facteur de champ local (facteur de proportionnalité entre le champ extérieur et le champ intérieur à l'agrégat - voir annexe B.2.2) :

$$F = \frac{3\epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \quad (8.5)$$

Ce dernier terme sera particulièrement important dans le cas de PbS , car la constante diélectrique de ce dernier est très importante par rapport à celle du verre.

Dans les nanocristaux réels, les recombinaisons radiatives sont en compétition avec d'autres mécanismes de recombinaison (radiatives et non radiatives), tels que la désexcitation *via* les phonons, les défauts, ou des mécanismes de type Auger lorsque la concentration de porteurs augmente dans le nanocristal. Ces mécanismes compétitifs sont responsables de taux de recombinaison plus importants que prévus par un mécanisme purement radiatif tel que ci-dessus.

Interaction électron-phonon

Dans un premier temps, des théories ont prédit la diminution du couplage entre les porteurs excités dans les nanocristaux et les phonons optiques (*via* l'interaction de Frölich) [222]. En effet, en régime de confinement fort dans un nanocristal sphérique, les fonctions enveloppe de l'électron et du trou sont presque identiques, ce qui diminue la polarisation de l'exciton et donc la force du couplage aux phonons optiques ("phonon bottleneck"). Cependant, on observe expérimentalement des facteurs de Huang-Rhys non nuls¹. Ceci s'explique par l'extrême sensibilité de l'interaction aux recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou et les écarts à la situation idéale considérée ci-dessus (facteurs correctifs de la structure électronique présentés en annexe, forme réelle des agrégats, influence du piégeage, ...). L'interaction électron-phonon est donc la source principale d'élargissement homogène de l'émission.

¹Le facteur de Huang-Rhys S est le paramètre du décalage Stokes entre la position spectrale de l'absorption et de la photoluminescence due spécifiquement à l'interaction électron-phonon.

Relaxation *via* des défauts

Les défauts dans les nanocristaux offrent aussi des chemins de recombinaison. Les porteurs photocréés dans le volume du nanocristal peuvent être piégés sur des états de surface dans le gap (liaisons pendantes, état liés avec la matrice. . .) ou sur des états localisés dans le volume de l'agrégat (lacunes, interstitiels, impuretés. . .). Ce piégeage s'accompagne généralement d'une perte d'énergie non radiative du porteur (par processus multiphonon par exemple). La recombinaison peut ensuite se faire radiativement à partir de ce niveau de défauts avec le porteur encore confiné, ou bien non-radiativement (par la matrice par exemple).

Mécanisme Auger

Ce mécanisme de recombinaison est très important dans les nanocristaux excités par de fortes puissances de pompe. Dans ce cas, il peut y avoir plus d'un exciton confiné dans le nanocristal (par exemple un exciton et un électron) et l'énergie libérée par la recombinaison de l'exciton est transférée aux autres porteurs, qui sont alors excités dans des niveaux supérieurs.

8.3.2 Étude expérimentale de l'émission de nanocristaux de *PbS*

Nous présentons dans cette partie sous forme d'article les résultats de l'étude des propriétés d'émission sous excitation non résonante des agrégats de *PbS* synthétisés selon la méthode décrite en partie précédente. La dépendance du temps de montée ou de vie de la PL en fonction de la puissance de pompe et la température permet de caractériser la structure fine du niveau d'exciton et de mesurer la section efficace d'excitation de l'émission.

Evidence for a “dark exciton” state of PbS nanocrystals in a silicate glass

R. Espiau de Lamaëstre

CSNSM-CNRS, Université Paris XI, 91405-Orsay, France and Fontainebleau Research Center, Corning SAS, 77210 Avon, France

H. Bernas^{a)}

CSNSM-CNRS, Université Paris XI, 91405-Orsay, France

D. Pacifici, G. Franzó, and F. Priolo

MATIS-INFN and Dipartimento di Fisica e Astronomia, Via Santa Sofia 64, I-95123 Catania, Italy

(Received 24 December 2005; accepted 21 March 2006; published online 4 May 2006)

PbS nanocrystals (diameter of 5–7 nm) were synthesized via sulfur ion implantation in Pb-based glasses and postannealing. They display strong emission at around 1.5 μm due to quantum confinement, and a very large photoluminescence (PL) excitation cross section. The PL intensity and decay rate temperature dependences provide evidence for a large energy splitting (ca. 30 meV) of the emitting exciton ground state fine structure, presumably due to the complex PbS electronic band structure. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2201885]

The optical properties of lead chalcogenide nanocrystals^{1–4} are particularly interesting because of (i) their electronic band structure due to an unusual rocksalt crystallographic structure and (ii) the easily obtained “strong confinement” character of both electron and hole for nanocrystals. For PbS nanocrystals, the small band gap and effective mass allow controlled light emission tuning from about 3 μm to the visible range by decreasing their size, making them attractive candidates for optically active materials in the midinfrared (IR) range.

A major obstacle to their study is the difficulty of PbS nanocrystal growth control in glasses except in limited cases.^{5,6} We developed a versatile synthesis method⁷ by implanting sulfur into a broad range of PbO-containing glasses, and found intense photoluminescence (PL) emission ascribed to direct recombination of the confined PbS nanocrystal exciton. Here, we present measurements of the excitation cross section of PbS nanocrystals emitting at around 1.5 μm (size \approx 7 nm), and of temperature-dependent PL intensities and lifetimes. Our results provide evidence for a splitting of the exciton ground state with a long-lived (“dark exciton”) state lying below a short-lived (“bright”) state, as found in CdSe (Refs. 8 and 9) and Si nanocrystals,¹⁰ but with major differences due to the unusual electronic structure^{11,12} of PbS nanoclusters.

Polished samples of a Pb-containing silicate glass (73 SiO₂, 16 CaO, 10 CaO, and 1 PbO mol %) were implanted with 150 keV sulfur ions (fluence of $3.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). A 1 h postanneal at 675 °C promoted nucleation and growth of PbS nanocrystals, as evidenced by transmission electron microscopy (TEM).⁷ Time-resolved PL experiments were performed with an Ar ion laser (488 nm line) chopped at 55 Hz by an acousto-optic modulator. The laser beam was focused (0.3 mm radius spot) on the sample surface and sample emission was in the linear excitation regime. PL was collected by lenses and dispersed by a spectrograph, and detected via a near-IR Hamamatsu photomultiplier tube. The overall system response time (30 ns) was ten times shorter than the fastest

transient signal observed. Standard PL spectra were detected via a liquid nitrogen cooled Ge detector and acquired with a lock-in amplifier using the acousto-optic modulator frequency as a reference.

Excitation features of excitons confined in semiconductor nanocrystals are often approximated by a two-level system.¹³ Using a linear rate equation with this model, the total lifetime τ is $\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}$, where τ_r and τ_{nr} are the radiative and nonradiative lifetimes, respectively. The PL intensity is proportional to the number of nanocrystals in the excited state N^* optically pumped by a photon flux ϕ and to the radiative recombination rate,

$$I_{\text{PL}} \propto N^* \tau_r^{-1}. \quad (1)$$

Upon excitation, the emitted intensity increase is an exponential with

$$\tau_{\text{on}}^{-1} = \sigma\phi + \tau^{-1}, \quad (2)$$

where σ is the excitation cross section.

Figure 1 shows PL spectra at three different temperatures in the range of 11–290 K of a sample whose emission is centered at 1.4 μm and inhomogeneously broadened [full width at half maximum (FWHM) = 350 nm]. The relation between size and effective gap,¹⁴ neglecting the small Stokes shift,² leads to a mean PbS nanocrystal radius of 2.8 nm, consistent with the average radius of 3.5(0.5) nm measured

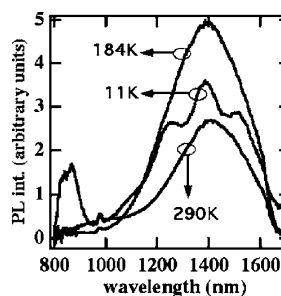


FIG. 1. Photoluminescence spectra taken at three different temperatures for a sample containing PbS nanocrystals. The laser pump power was 45 mW.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: bernas@csnsm.in2p3.fr

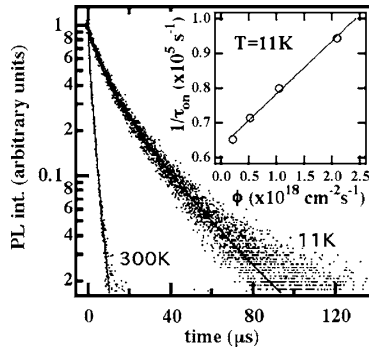


FIG. 2. (a) PL time decay curves at $T=11$ and 300 K taken at the maximum PL emission wavelength ($\lambda=1400$ nm). The lines are stretched exponentials with $\tau=1.7$ μ s and $\beta=0.78$ ($T=300$ K), and $\tau=12.5$ μ s and $\beta=0.7$ ($T=11$ K). The laser pump power was 45 mW. (b) PL rise rate $1/\tau_{\text{rise}}$ vs photon flux ϕ at $\lambda=1.4$ μ m measured at 11 K.

by TEM (Ref. 7) on a sample emitting at 1.55 μ m. PL decay measurements performed at 11 K and at room temperature are shown in Fig. 2. Decay times are some three orders of magnitude larger than those of direct exciton recombination in II-VI nanocrystals,⁹ due to the enhanced local field factor acting on the spontaneous recombination rate of the first exciton transition in lead salts.² Ignoring excitonic state perturbation by shape and interface effects for simplicity,² we compute $\tau_r=0.3$ μ s for a 3.5 nm radius PbS nanocrystal (corresponding to an effective gap ca. 0.8 eV), compared with a measured value of 1.7 μ s. The discrepancy is acceptable in view of our approximation, and does not jeopardize our interpretation in terms of confined exciton recombination. Due to exciton hopping between nanocrystals¹⁵ or to sample inhomogeneities,⁹ the PL decay (Fig. 2) is described by stretched exponentials, $I(t)=I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$, where τ is an effective decay time and β a constant between 0 and 1 . At 300 K we find $\tau=1.7$ μ s and $\beta=0.78$, while at 11 K we obtain $\tau=12.5$ μ s and $\beta=0.7$.

The very low surface concentration of nanocrystals precluded a direct determination of the excitation cross section from an optical transmission measurement. However, PL rise times at $T=11$ K and $\lambda=1400$ nm were measured as a function of photon flux. The results followed Eq. (2) (see inset of Fig. 2): the intercept corresponds to a lifetime $\tau=15.8$ μ s, within 20% of the value obtained in the direct measurement of Fig. 2. From its slope, we deduce an excitation cross section $\sigma=1.5 \times 10^{-14}$ cm^2 . The latter (at 488 nm) is 10^5 times higher than typical values for Er emission in optical fibers at 1.54 μ m and two orders of magnitude higher than those reported for Si nanocrystal-sensitized Er emission.¹⁶ This result clearly provides strong incentive for a direct optical gain measurement.

We emphasize that nonradiative recombinations do not provide a major contribution to the decay time temperature dependence of Fig. 2, since the PL intensity increases between 11 and 180 K (Fig. 1), whereas the decay time decreases continuously as the temperature rises. The radiative rate is therefore temperature dependent. Figure 3 displays the PL intensity (a) and decay time (b) as a function of temperature for two different emission wavelengths (1.4 μ m, triangles; 1.6 μ m, squares). Assuming that the average absorption cross section remains constant between 11 and 300 K and hence that the excitation rate $\sigma\phi \approx 10^{-2}$ μs^{-1} is negli-

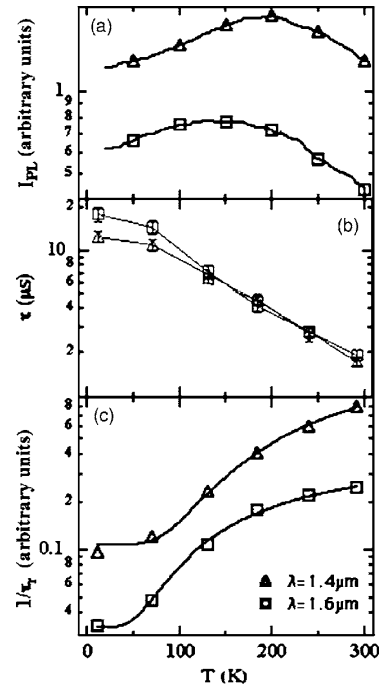


FIG. 3. Temperature dependence at low power density (0.3 W cm^{-2}), and two different emission wavelengths of (a) PL intensity and (b) PL decay time, and (c) radiative lifetime of PbS nanocrystals. Full lines in (c) are fits to Eq. (3).

gible as compared with the experimental recombination rates τ^{-1} , we deduce a radiative recombination rate temperature dependence [Fig. 3(c)] similar to those^{10,16,17} due to the quantum confinement-enhanced electron-hole exchange interaction. The energy splitting Δ between exciton states is usually^{18,19} in the 1 – 10 meV range, and PL emission from the triplet (dark exciton) state to the singlet ground state is partially allowed due to spin-orbit interaction mixing. If $k_B T < \Delta$ the triplet state alone is populated and the radiative emission lifetime increases, whereas if $k_B T \gg \Delta$ both states are populated, the radiative lifetime is reduced, and the quantum yield increased. The effective radiative lifetime τ_r of the system can be expressed¹⁷ in terms of both singlet τ_s and triplet τ_t state radiative lifetimes:

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{3/\tau_t + (1/\tau_s)\exp(-\Delta/k_B T)}{3 + \exp(-\Delta/k_B T)}. \quad (3)$$

Fitting our results to Eq. (3) [Fig. 3(c)] we find at 1.4 μ m (1.6 μ m) $\tau_t/\tau_s=18 \pm 2$ (5.2 ± 0.4) and $\Delta=37 \pm 3$ meV (22 ± 2 meV). The splitting Δ is much larger than in CdSe and Si nanocrystals and in strong disagreement with the only available estimate of the PbS exchange interaction.¹¹ This is presumably due to the latter's failure in describing the lowest excitation level's fine structure. Other factors that influence the fine structure and hence Δ for PbS are the band anisotropy¹² mixing of states with different parities, the electron-hole Coulomb interaction, and the existence of intervalley scattering¹¹ resulting from direct band gap at four equivalent Brillouin zone L points. All await detailed evaluation.

In conclusion we offer evidence for the existence of a "dark exciton" state in IV-VI nanocrystals, although a more

complete description of the first exciton level's fine structure is clearly required. The efficient emission from PbS nanocrystals around $1.5\ \mu\text{m}$ and the correspondingly large excitation cross sections suggest that this system may be a promising alternative for future optical amplifiers or low power fast saturable absorbers.

The authors are grateful to C. Delerue and B. Sermage for insightful remarks, and to O. Kaitasov and S. Collin for technical assistance.

- ¹S. W. Buckner, R. L. Konold, and P. A. Jelliss, *Chem. Phys. Lett.* **394**, 400 (2004).
- ²B. L. Wehrenberg, Congjun-Wang, and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10634 (2002).
- ³L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin, and E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3459 (2004).
- ⁴A. Olkhovets, R.-C. Hsu, A. Lipovskii, and F. W. Wise, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3539 (1998).
- ⁵N. F. Borelli and D. W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **180**, 25 (1994).
- ⁶A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, A. Olkhovets, V. D. Petrikov, and F.

- Wise, *Physica E (Amsterdam)* **5**, 157 (1999).
- ⁷R. Espiau de Lamaestre and H. Bernas, *J. Appl. Phys.* **98**, 104310 (2005).
- ⁸M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728 (1995).
- ⁹O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404 (2003), and references therein.
- ¹⁰M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 351 (2000), and references therein.
- ¹¹I. Kang and F. W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1632 (1997).
- ¹²G. E. Tudury, M. V. Marquezini, L. G. Ferreira, L. C. Barbosa, and C. L. Cesar, *Phys. Rev. B* **62**, 7357 (2000).
- ¹³S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, and D. S. Chemla, *Phys. Rev. B* **35**, 8113 (1987).
- ¹⁴Y. Wang and N. Herron, *Phys. Rev. B* **42**, 7253 (1990).
- ¹⁵J. Heitmann, F. Müller, Lixin Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, and F. Eichhorn, *Phys. Rev. B* **69**, 195309 (2004).
- ¹⁶D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and L. Dal Negro, *Phys. Rev. B* **67**, 245301 (2003).
- ¹⁷P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *J. Lumin.* **57**, 257 (1993).
- ¹⁸T. Takagahara and K. Takeda, *Phys. Rev. B* **53**, 4205 (1996).
- ¹⁹E. Martin, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **50**, 18258 (1994).

Conclusion

Dans ce travail, nous avons examiné le problème du contrôle de la croissance d'agrégats métalliques (*Ag*) ou semiconducteurs (*PbS*, *PbSe*, *PbTe*) dans les verres à l'aide de faisceaux d'ions. Nos résultats démontrent l'importance des propriétés d'oxydoréduction durant chacune des étapes de la précipitation.

Nous avons d'abord clarifié l'action de rayonnement ionisant sur la précipitation d'agrégats métalliques dans les verres, en très forte analogie avec le processus photographique. Dans le cas favorable de la précipitation d'argent, nous avons observé les mécanismes microscopique de germination - croissance à l'aide d'une irradiation par des γ et montré que les phénomènes redox jouent un rôle particulièrement important : les différentes valences (degrés redox) de l'argent entrent en jeu lors de la croissance *et la germination*, à travers leurs interactions redox avec la matrice et en particulier les défauts créés par l'irradiation. Dans un verre, l'irradiation induit en effet de nombreux défauts le long du trajet de l'ion sous la forme de trous et d'électrons piégés sur les défauts du réseau (liaisons *Si - O* brisées sous l'action du rayonnement ou de modificateurs de réseau, lacunes ou interstitiels d'oxygène). La germination se fait de manière très analogue à la germination par radiolyse de solutions aqueuses de Ag^+ ou dans les émulsions photographiques. Dans les verres, ce sont les électrons et les trous piégés dans la matrice qui jouent le rôle du révélateur et modifient temporairement les conditions thermodynamiques de précipitation. Jusqu'à ce travail, les descriptions de l'effet de rayonnements ionisants, photons ou ions, sur la croissance d'agrégats dans les verres ne tenaient pas compte de ces effets d'oxydoréduction. On observe une convergence significative des descriptions des premières étapes de l'effet de rayonnements ionisants en termes de redox dans les solutions organiques et inorganiques, les polymères et particulièrement les solides inorganiques tels que les verres phosphates et silicates. Nous avons ensuite montré qu'une irradiation ionique permet de déclencher la croissance d'agrégats d'argent dans un verre silicate sodocalcique, et d'en contrôler la densité par sa fluence. Il s'agit d'une extension des résultats de Valentin *et al.* [12] obtenus pour la croissance d'agrégats de cuivre et de nickel dans des verres analogues. Par contre, l'effet de l'irradiation par des ions de verres dopés à l'*Ag* ne repose pas, comme suggéré par Valentin pour des verres au *Cu*, sur des effets de trace : on observe en effet, à un facteur près attribuable en grande partie à la différence de densité de dépôt d'énergie, les mêmes effets lors de d'irradiation par *Br* de 12 *MeV* (dont le ralentissement maximum de 4 *keV.nm*⁻¹ permet la formation de défauts étendus) et lors d'irradiation par *He* de 1,6 *MeV* (dont le ralentissement, de l'ordre de 0,3 *keV.nm*⁻¹, est trop faible pour former une trace). Les aspects macroscopiques du contrôle de la précipitation par irradiation par des ions et des γ étant analogues (déclenchement de la précipitation, contrôle de la quantité précipitée par la fluence), nous avons ensuite montré la cohérence d'une interprétation des effets d'irradiation ionique selon les informations procurées par les expériences d'irradiation par des γ , i.e. selon des effets redox. La densité d'énergie déposée est de 4 ordres de grandeur plus importante dans le cas des

ions ($\approx 1 \text{ keV.nm}^{-1}$) que celui des γ ($< 1 \text{ eV.nm}^{-1}$). Ceci modifie la quantité de défauts formés ainsi que leur nature, conduisant à des conditions beaucoup plus réductrices pour le couple Ag^+/Ag^0 , ce qui favorise sa précipitation. Dans le cadre de cette interprétation, les effets respectifs de la nature du ralentissement ne sont pas clarifiés. Il est difficile sans étude complémentaire de la précipitation en fonction de la profondeur, d'expliquer l'augmentation brutale de la concentration totale d'argent à la profondeur d'implantation de l'élément ayant servi à irradier. Une étude consistant à corréler la précipitation avec la nature et la quantité de défauts produits par l'irradiation donnerait des indications supplémentaires sur ce dernier point, et aiderait à tester la validité de l'explication proposée ici en termes d'effets redox des défauts. D'autre part, nos expériences suggèrent des différences importantes dans les mécanismes de relaxation de l'énergie transmise au bain d'électrons dans le cas d'irradiation à très forte densité d'énergie déposée, que des expériences d'irradiation ionique pulsée pourraient éclairer. L'analogie faite avec les irradiation par des γ permet d'envisager des moyens nouveaux de contrôler la croissance d'agrégats bimétalliques dans les verres [223].

Dans les expériences précédentes, l'équilibre thermodynamique du verre initial est modifié par l'introduction de défauts. Le recuit consécutif est à température suffisamment faible pour conserver transitoirement les conditions hors équilibre thermodynamique nécessaires à la croissance des agrégats d'argent. Nous montrons une stratégie différente d'utilisation des faisceaux d'ions lorsqu'il s'agit de faire croître les agrégats de chalcogénures de plomb dans un verre silicate. L'intérêt des faisceaux d'ions est ici de réaliser une sursaturation impossible à atteindre par les techniques classiques de préparation des verres. Un recuit à des températures plus proches de la T_g étant ensuite nécessaire pour faire croître les agrégats, la précipitation se déroule donc dans des conditions beaucoup plus proches de l'équilibre thermodynamique que le cas des agrégats d'argent.

La facilité que procure l'implantation pour introduire un élément donné dans la matrice choisie ne permet pas d'éviter les effets d'interactions physico-chimiques de l'implant avec son environnement. Les expériences présentées dans la littérature montrent un manque de contrôle de la croissance lorsque *Pb* et *S* sont implantés dans des matrices de compositions simples telles que la silice pure ou l'alumine. Les distributions de taille sont très larges et les agrégats ne croissent pas tous dans le profil d'implantation de leurs constituants. Nous avons donc d'abord mené une étude systématique de la précipitation d'agrégats de chalcogénures de plomb par recuit de silice pure implantée séquentiellement par *Pb* et un chalcogène (*S*, *Se* ou *Te*). Nos expériences montrent que le manque de contrôle observé est imputable à la multiplicité des mécanismes chimiques de germination et de croissance découlant de l'utilisation de chalcogènes. Les chalcogènes engagent avec la matrice de silice pure des interactions qui dépendent de leur nature, et que nous avons mises en évidence par une expérience de diffusion : le recuit d'échantillons implantés uniquement par l'un des chalcogènes a montré qu'une fraction très faible du soufre ou du sélénium est mobile (probablement sous forme oxydée +VI et +IV respectivement) alors que leur majorité est très peu mobile (et probablement sous forme réduite de polysulfures ou polyséleniures). Au contraire, le tellure est majoritairement sous forme métallique et précipite sous forme de nanocristaux. Ces différences importantes d'interaction des chalcogènes avec la matrice se traduisent dans les caractéristiques de germination/croissance des agrégats de chalcogénures de *Pb* correspondants : nature chimique et cristallographique des agrégats formés (implantation séquentielle de *Pb* + *S* : mélange de *PbS* et *PbSO₄*; *Pb* + *Se* : *PbSe* uniquement; *Pb* + *Te* : *PbTe* et *Te*), distributions de la profondeur de croissance des agrégats par rapport au profil d'implantation (implantation séquentielle de *Pb* + *S* : majoritairement au centre du profil puis de plus en plus en profondeur; *Pb* + *Se* : majoritairement sur les deux bords du profil d'implantation, très peu au centre; *Pb* + *Te* : majoritairement sur le bord grande profondeur du

profil d'implantation et un peu au centre). La germination/croissance se produit donc selon de multiples mécanismes qui ne relèvent pas de la théorie standard de la croissance.

Après recuit de ces échantillons réalisés par implantation séquentielle, nous avons observé de manière répétée une forme de distribution de taille d'autant plus proche d'une lognormale que le mûrissement est avancé. Cette forme de distribution se retrouve dans de nombreuses autres études de la croissance, où les mécanismes de germination/croissance sont très différents de ceux de notre système (par exemple, croissance par coagulation). Cette généralité provient de la nature très aléatoire des processus de germination/croissance. En utilisant le principe de maximisation d'entropie avec la seule contrainte de conservation de la matière, nous constatons en effet que nos distributions expérimentales de taille réduites sont bien toutes ajustées par la distribution d'entropie maximale, dans la limite des grandes tailles. Pour les petites tailles, la distribution de taille expérimentale dévie de celle d'entropie maximum déterminée avec la seule contrainte de la conservation de la matière car le détail des mécanismes microscopiques de croissance joue un rôle plus important. Ainsi, nous montrons que la distribution lognormale n'est qu'un ajustement pratique de la distribution de taille expérimentale, permettant de rendre compte à la fois de la limite des grandes tailles, dominée par les effets entropiques, et de la diminution de la fréquence d'observations d'agrégats de plus en plus petits. Dans les systèmes implantés séquentiellement, nous pensons que les nombreux mécanismes de germination/croissance que nous avons mis en évidence plus haut favorisent la relaxation de la distribution de taille vers sa forme d'entropie maximale.

Un meilleur contrôle de la distribution de taille d'agrégat de *PbS* nécessite donc un ajustement précis des conditions physicochimiques de synthèse et en particulier de la chimie du soufre. Nous avons imaginé une nouvelle méthode de synthèse qui permet de diminuer très significativement la largeur de la distribution de taille, méthode consistant à planter du soufre dans des verres au *Pb* avant un recuit près de sa T_g . L'utilisation de l'implantation de soufre permet de dépasser aisément sa limite de solubilité dans les verres silicates, ce qui était une limitation importante des techniques traditionnelles de synthèse. Comme le plomb s'insère aisément dans les verres silicates, on peut atteindre par notre méthode des concentrations de *PbS* de l'ordre de quelques dizaines de pourcent atomique, ce qui est compétitif avec les méthodes sol-gel. Par ailleurs, le problème de rétention des méthodes traditionnelles limitait le nombre de compositions de verre utilisables. L'utilisation de l'implantation permet de relâcher cette contrainte et d'explorer un spectre plus large de compositions de verre, en examinant alors leurs influences sur le seul contrôle de la précipitation. De cette manière, nous avons montré que l'on peut ajuster les propriétés d'émission optique des agrégats de *PbS* dans le proche infrarouge, et par exemple affiner la distribution de taille des agrégats pour atteindre une largeur à mi-hauteur de 15 %.

Pour finir, l'émission intense de nos échantillons a motivé une étude plus détaillée de ses propriétés, avec des implications aussi bien théoriques que vis à vis des applications potentielles de ces agrégats. Nous montrons d'abord que l'émission a pour origine la recombinaison directe des porteurs photocréés à partir du niveau fondamental de l'exciton. Par une étude de ce dernier en fonction de la température, nous avons ensuite mis en évidence un niveau d'exciton noir situé 20 à 40 *meV* en dessous de l'état brillant, analogue à celui que l'on observe dans le cas des agrégats de Si ou de CdSe sous l'effet de l'accroissement de l'énergie d'échange lorsque la taille de l'agrégat diminue. Néanmoins, la structure cristallographique de *PbS* étant différente de ces derniers semiconducteurs, un certain nombre d'interactions telles que l'anisotropie et la non parabolicité de bande, le couplage intervallée ou bien encore l'interaction de Coulomb sont susceptibles d'expliquer notre observation. Cette dernière devrait donc stimuler d'autres études expérimentales et théoriques de la structure fine de l'exciton dans les agrégats de *PbS*. Nous avons par ailleurs mesuré une section efficace d'excitation (488 *nm*) de la PL (1,4 μm) de nos agrégats de *PbS* de l'ordre de 10^{-14} cm^{-2} . Cette

valeur est cinq ordres de grandeur au-dessus de celle de l'émission de l' Er ($1,53\ \mu m$) excité à la même longueur d'onde, et un à deux ordre de grandeur de l'émission d' Er ($1,53\ \mu m$) sensibilisé par des nanocristaux de Si . Cette valeur élevée, conjuguée à la possibilité d'avoir de grandes densités d'agrégats fait du matériau ainsi synthétisé un bon candidat pour les fonctions de régénération de signaux dans les télécommunications optiques. De plus, l'utilisation de l'implantation pour la synthèse des agrégats constitue un avantage certain dans la perspective de l'intégration planaire de ces fonctions.

Annexe A

Propriétés des chalcogènes et du *Pb* dans les verres d'oxydes

Dans cette annexe, nous présentons d'abord la notion d'acido-basicité d'un verre telle qu'exposée par Duffy [47] (partie A.1). Elle permet de rendre compte des effets de composition sur les équilibres redox dans un verre d'oxyde. Puis nous passons en revue les propriétés physico-chimiques des chalcogènes (partie A.2) et du plomb (partie A.3) dans les verres, sous la forme d'une synthèse de la littérature.

A.1 Acido-basicité des verres d'oxydes

Cette notion permet de discuter de l'effet de la composition de la matrice sur l'équilibre redox d'un ion M (plutôt de nature métallique).

A.1.1 Définition de l'état redox des ions M

Il est nécessaire avant toute discussion de faire un commentaire sur la nature de l'état redox d'un ion M dans un verre d'oxyde. L'équation redox (2.5) pourrait par exemple suggérer, à tort, que la charge portée par l'ion M est $+xe$ ou $+ye$. En réalité, une fois inséré dans un verre d'oxyde, un cation M va interagir électrostatiquement avec les charges négatives apportées par les oxy-anions. La densité électronique totale va donc se répartir en partie sur le métal, et la charge effectivement portée par ce dernier va décroître, *sans que le degré formel d'oxydation de M ne change*. On ne peut donc pas définir le degré d'oxydation du métal par sa charge effective. Il a fallu attendre l'introduction du concept d'acido-basicité optique par Duffy [47] pour que soit donnée une définition plus claire du degré redox d'un élément dans un verre. Celui-ci est défini de manière spectroscopique : chaque valence d'un ion possédera des propriétés spectroscopiques caractéristiques (transitions permises ou pas, énergies de ces transitions) qui permettront de les distinguer les unes des autres. Cette définition était cependant appliquée implicitement depuis les travaux de Weyl [4] par exemple.

A.1.2 Définition de la basicité d'un verre d'oxyde

Nous avons vu dans la partie précédente concernant la structure des verres d'oxydes que les cations ont leur première sphère de coordination occupée par des atomes d'oxygène. Ces

oxygènes, éléments électronégatifs, sont porteurs de charges négatives, dans une proportion qui va dépendre de la composition du verre. Cette charge négative va permettre la stabilisation de l'élément M dans un état redox donné, par effet Coulombien. Les orbitales pleines de l'oxyanion O^{2-} vont interagir avec les orbitales vides du métal M et stabiliser ce dernier par une délocalisation partielle des électrons [47]. Dans le cas du silicium, cette interaction est très fortement covalente, i.e. la délocalisation des électrons est très forte, alors que dans le cas de modificateurs de réseaux la délocalisation est très faible, et l'interaction plutôt ionique (Cette délocalisation est reliée à la différence d'électronégativité des éléments en présence). *On appellera donc basicité d'un verre la capacité de ses oxygènes à rendre disponibles leurs charges pour la stabilisation des cations métalliques.* Le terme de basicité doit être compris ici au sens de Lewis : un verre est dit plus basique lorsque les oxygènes sont plus donneurs d'électrons. Ainsi, les formateurs de réseau sont des acides, et les modificateurs de réseau des bases.

On a vu ci-dessus que l'absorption permettait de déterminer l'état redox d'un ion métallique, elle permet aussi de mesurer la basicité d'un verre en fonction de sa composition. Imaginons que l'on dissolve un ion dans un verre. L'ajout de modificateurs, en induisant la dépolymérisation du réseau vitreux, provoque une hausse progressive de la charge négative portée par les oxygènes et l'augmentation de la basicité du verre.

L'ion, avant de changer de degré redox, va d'abord s'accommoder de cette augmentation de la densité électronique locale : sa charge effective va diminuer, et l'énergie entre ses orbitales va être modifiée [224]. Spectroscopiquement, la nature des transitions ne va pas changer, mais on va observer des modifications continues, par exemple de la position des pics d'absorption [225]. L'écart à la position initiale sera une mesure expérimentale de la basicité et on l'appelle basicité optique [224]. Elle permet de comparer des verres d'oxydes *a priori* de compositions très différentes. La basicité optique a aussi fait l'objet de calculs théoriques. D'autres grandeurs telles que le décalage chimique de l'O1s dans les spectres XPS d'oxydes [226], ou bien la réfractivité des ions oxydes [227] peuvent servir à mesurer la basicité des oxydes et sont donc reliées à la basicité optique.

A.1.3 Effet de la pression partielle d'oxygène

A partir de la constante de réaction K donnée par (2.7), on a :

$$\log(p_{O_2}) = \frac{4}{2(y-x)} \log \left(\frac{a_{M^{2y+}}}{a_{M^{2x+}}} \right) + cste(T, composition, \dots) \quad (A.1)$$

avec $2(y-x)$ le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, et $cste(T, composition, \dots)$ le terme contenant la constante de la réaction et l'activité de O^{2-} (il dépend donc fortement de la température et de la composition de la matrice). La figure 2.5 représente l'effet de l'oxygène moléculaire pour différents couples redox.

A.1.4 Effet de la température

L'effet de la température sur la constante d'équilibre K est donnée par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT} \quad (A.2)$$

où ΔH est la variation d'enthalpie de la réaction (ordre de grandeur : quelques dizaines de $kJmol^{-1}$). En fixant la composition du verre ainsi que la pression partielle d'oxygène,

on obtient la variation du rapport entre la forme oxydée et réduite de l'ion métallique en fonction de la température :

$$\log \left(\frac{a_{M2y+}}{a_{M2x+}} \right) = -\frac{\Delta H}{2.3RT} + B \quad (\text{A.3})$$

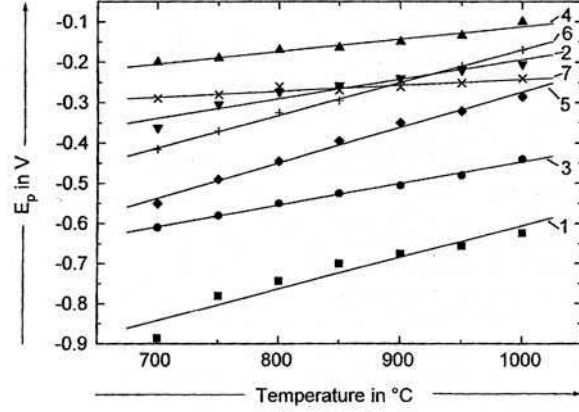


FIG. A.1: *Mesure voltamétrique du potentiel redox en fonction de la température pour différents couples (d'après [228]). 1 : Sb^{3+}/Sb^0 , 2 : Sb^{5+}/Sb^{3+} , 3 : As^{3+}/As^0 , 4 : As^{5+}/As^{3+} , 5 : Cu^{2+}/Cu^+ , 6 : Fe^{3+}/Fe^{2+} , 7 : S^{4+}/S^0 .*

Dans la suite, nous passons en revue les propriétés physicochimiques des éléments utilisés dans ce travail.

A.2 Propriétés des chalcogènes dans les oxydes

Les chalcogènes sont employés par les verriers comme agents colorants (couleur jaunemarron de leur forme chalcogénure de métaux divers, bleue (*S*) rose-rouge (*Se*, *Te*) sous la forme élémentaire), et surtout comme agents affinant¹ de verres d'oxydes. On trouvera ainsi beaucoup d'études de leur propriétés dans les verres en fusion, qui sont résumées ci-dessous. Cependant, ce travail est centré autour des propriétés de précipitation (ici, des chalcogénures de plomb), pour lesquels les recuits des verres se font aux alentours de T_g , soit quelques centaines de degrés en dessous de la température de fusion des verres. Il n'existe que peu d'études des propriétés des chalcogènes vers T_g , et aucune concernant les propriétés de diffusion. Nous avons comblé ce manque au chapitre 6 afin de pouvoir discuter des résultats de la précipitation. Ces expériences de diffusion sont commentées à la lumière des propriétés présentées ci-dessous.

A.2.1 Propriétés redox

Texte de référence :

¹le but d'un affinant est d'éliminer la formation des bulles d'air dans le verre final. Ici, l'ajout de Na_2SO_4 permet la libération de O_2 dans le verre en fusion suivant la réaction $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na_2O + 2SO_2 + O_2$, et ainsi de faire grossir les bulles d'air pour faciliter leur migration vers la surface du verre.

1. *Chemical Approach to Glass*, M.B. Volf, Elsevier Science Publishing Compagny Inc, New York, 1984 : soufre p.524, selenium p.544, tellure p.554.

Etats redox des chalcogènes dans les silicates

Les chalcogènes (*O, S, Se, Te, Po*) sont une famille de la classification périodique située à la colonne 16 (configuration électronique du type ns^2np^4). Ils sont caractérisés par une énergie d'ionisation élevée et donnent facilement des ions chalcogénures (degré redox -II). L'oxygène, le soufre, et le sélénium sont des métalloïdes, alors que le tellurium et le polonium sont plutôt à caractère métallique. A la différence de l'oxygène, le soufre et le sélénium supportent mal la formation de liaisons non pontantes : ils ont alors tendance à s'associer sous forme de chaînes par exemple de polysulfures ou de polyséléniures. Mais les chalcogènes existent aussi sous de nombreux autres états redox dont les proportions respectives vont dépendre de la composition du verre, de la température et de la durée de la fusion et des pressions partielles de gaz au-dessus du verre en fusion (partie 2.2). Dans les silicates, on trouve généralement le soufre dans les états redox -II et +VI, le sélénium et le tellure dans les états -II, 0 et +IV. Ce sont les formes oxydées qui sont très volatiles ($T > 317^\circ\text{C}$ pour SeO_2 , $T > 450^\circ\text{C}$ pour TeO_2 par exemple), et donc responsables de la faible rétention des chalcogènes dans les silicates. Les espèces redox de degré -II sont souvent rencontrées sous forme de chaînes de poly-chalcogénures, donc *a priori* peu mobiles dans la matrice. Enfin, le tellure atomique (redox 0) est souvent rencontré sous forme précipitée.

Te Dans les verres silicates, toutes les formes autres que la neutre sont relativement instables : les oxydes TeO_3 et TeO sont instables à haute température et se réduisent ou s'oxydent, respectivement, en TeO_2 . Ce dernier étant volatile, il n'est couramment pas observé dans les silicates contenant du Te. Les tellurates (comme Na_2TeO_4) sont instables vis à vis de la présence de SiO_2 ($\text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{TeO}_3$, TeO_3 étant instable se décompose rapidement en TeO_2). Enfin, les tellures, qui peuvent éventuellement se former dans des verres plutôt acides, sont instables à haute température.

Se À la différence du *Te*, on peut modifier l'état redox du sélénium sur une gamme plus large à l'aide des conditions de fusion. Lorsqu'elles sont très réductrices, on trouvera plutôt des séléniure et poly-séléniures, le sélénium atomique apparaîtra lorsque les conditions réductrices seront adoucies. En conditions oxydantes, on trouvera un mélange de sélénites et de sélénium atomique. Les sélénates ne se rencontrent que très rarement.

S C'est dans ce cas que les études les plus nombreuses ont été réalisées (à cause de son rôle important d'affinant). Elles sont passées en revue par Shelby [229]. Dans les verres silicates, le soufre se rencontre essentiellement sous forme de sulfates (conditions oxydantes) [230] ou de sulfures (conditions réductrices) [46, 231, 232]. Les pressions partielles minimum d'oxygène pour transformer les sulfures en sulfates sont variables suivant la composition, par exemple de l'ordre de 10^{-3} atm pour des silicates binaires fondus. Sous air et au-dessus de 900°C , les sulfures d'alcalins se décomposent, seuls les sulfures de métaux de transition et de *Pb* sont stables à plus haute température. Les sulfites sont minoritaires car ils se décomposent au-dessus de 500°C .

L'état redox des chalcogènes peut être mesuré par diverses techniques spectroscopiques comme l'absorption optique (les degrés redox -II et 0 sont souvent colorés alors que les formes oxydées +IV et +VI sont incolores), mais aussi par des expériences d'EXAFS, ou de RPE.

Par exemple, un verre $SiO_2 - K_2O - CaO$ fondu dans des conditions réductrices et auquel a été rajouté du sélénium sous forme élémentaire exhibe par EXAFS au seuil du Se une structure caractéristique du sélénite d'alcalin (type Na_2SeO_3), donc de la forme +IV de Se [233]. L'irradiation de silicates d'alcalins ou de borates d'alcalins contenant du soufre induit la formation de centres visibles en RPE, attribuables à des radicaux de polysulfures ainsi que l'anion SO_3^- issu du piégeage d'un trou sur un sulfite [234].

Importance de l'atmosphère durant la fusion du verre

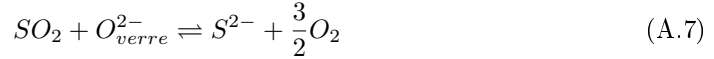
Du fait de la forte volatilité des espèces oxydées de chalcogénures et de leur coefficient de diffusion important à l'état fondu, la composition de l'atmosphère de fusion joue un grand rôle. Elle va déterminer (i) la quantité soluble du chalcogènes dans le verre (loi de Henry), (ii) déplacer les équilibres redox entre les différentes formes redox. Il faut donc prendre en compte les pressions partielles de O_2 , mais aussi de SO_2 et SO_3 dans l'établissement de l'équilibre redox en présence de soufre. Par exemple dans le cas du soufre, Schreiber *et al.* [46, 235] proposent les réactions redox suivantes :



le SO_2 et SO_3 étant en équilibre suivant la loi de Henry entre l'atmosphère et le verre en fusion. De plus, il est généralement admis que le soufre de degré redox +IV et +VI est incorporé dans le verre sous forme d'oxyanions sulfite SO_3^{2-} et sulfate SO_4^{2-} , suivant les réactions :



Enfin les formes oxydées sont en équilibre avec la forme sulfure :



Ainsi, un verre préparé avec des matières premières exemptes de soufre mais fondu sous une atmosphère contenant du SO_2 ou du SO_3 incorporera des sulfates dans sa structure, grâce à la diffusion des oxydes de soufre dans le verre fondu.

D'après ces réactions, la solubilité du soufre sous forme de sulfate va en décroissant au fur et à mesure que l'atmosphère devient réductrice ou que l'acidité du verre en fusion augmente (par la diminution de la quantité d'alcalins par exemple). La formation de sulfure est favorisée par une atmosphère réductrice et une composition plus basique.

La diminution de la température entraîne une plus faible solubilité du soufre sous sa forme sulfate. L'étude voltamétrique de Rüssel [236] montre l'augmentation du potentiel redox avec la température pour les couples redox +IV/0 de S, Se et Te.

Propriétés de diffusion

V.A. Zhabrev *et al.* [52] ont récemment passé en revue l'ensemble des données de diffusion contenues dans la littérature. On constate que les études des propriétés de diffusion des chalcogènes dans les verres sont très rares.

Pour une composition de verre utilisée dans ce travail ($16Na_2O$ $10CaO$ $74SiO_2$) [236], le coefficient de diffusion du tellurium sous sa forme TeO_2 a été déterminé entre 800 et 1300 °C (10^{-7} - 10^{-9} cm^2s^{-1}).

Les propriétés de diffusion du soufre ont été étudiées dans le cas d'un aluminosilicate ($37CaO$ $10Al_2O_3$ $53SiO_2$) dans la gamme de température 1360 – 1520 °C [237]. De manière générale, on considère que la forme mobile du soufre dans un oxyde est la forme oxydée SO_3 ou SO_4^{2-} .

A.3 Propriétés du plomb dans les silicates

Rôle structural de l'oxyde de plomb

Le plomb se rencontre le plus couramment sous sa forme (+II) PbO dans les oxydes. Dans des conditions particulières, on le trouve aussi sous forme réduite précipitée (conditions réductrices de fusion) mais aussi sous forme oxydée Pb_2O (existence possible dans des verres très concentrés en Pb fondus en utilisant $Pb(NO_3)_2$ comme matière première). L'oxyde de PbO se volatilise à partir de températures de l'ordre de 900 °C [238].

Du point de vue structural, le plomb est dit formateur de réseau conditionnel : seul, il ne peut former de verre stable, sa coordinence étant inférieure à deux (c'est un des critères de formations d'un verre d'oxyde posé par Zachariasen). Mais en association avec un formateur de réseau (par exemple SiO_2) présent même en faible quantité, on obtient des verres stables. Le Pb s'insère dans la structure vitreuse de manière différente suivant sa concentration. Par exemple dans un verre binaire $SiO_2 - PbO$, en dessous de 20-40 mol% de PbO , le plomb se trouve en position de modificateur, à caractère ionique relativement marqué. Par contre au dessus de ce seuil de concentration, sa liaison avec l'oxygène du réseau vitreux acquiert un caractère plus covalent. Dans ce dernier cas, la forte polarisabilité du Pb lui permet de se structurer en polyèdres PbO_3 ou PbO_4 reliés entre eux et assurant la cohésion du verre à mesure que la concentration de Pb augmente (voir [239, 240, 241] et références qui y sont citées).

Mobilité

Les propriétés de diffusion du plomb dans les oxydes ont été étudiées à l'état fondu pour certaines compositions de verre (voir la revue de V.A. Zhabrev *et al.* [52]). On trouve aussi un petit nombre d'études pour des températures en dessous de T_g : une énergie d'activation de la diffusion de 1,1 eV est trouvée dans un verre de composition $PbO - SiO_2$ [242] ; dans le verre $2B_2O_3 - PbO$, De Luca *et al.* [243] trouvent $D(480\text{ °C}) = 1,4 \times 10^{-12}$ cm^2s^{-1} avec une énergie d'activation de 0,6 eV. Dans ces verres, la faible énergie d'activation de la diffusion est probablement due à la participation du Pb dans la construction du réseau vitreux. Enfin, l'étude réalisée dans le verre le plus proche de notre cas (70 SiO_2 , 11,5 Al_2O_3 , 10 CaO , 8,5 Na_2O) a été faite par Chengyu *et al.* [63] : il trouve dans la gamme de température 580 – 620 °C une énergie d'activation de 3 eV et $D(600\text{ °C}) = 3,6 \times 10^{-15}$ cm^2s^{-1} .

Annexe B

Propriétés optiques des nanocristaux

Les nanocristaux étudiés dans ce travail sont de nature soit métallique soit semiconductrice. Leurs propriétés optiques dans la gamme du visible à l'infrarouge (gamme dans laquelle les verres utilisés comme matrice dans ce travail sont généralement transparents) sont donc de natures très différentes. Les agrégats métalliques présentent une absorption due à la résonance plasmon des électrons de conduction à la surface des agrégats (partie B.2), alors que les agrégats semiconducteurs voient leur gap électronique modifié par le confinement quantique des porteurs de charge (partie B.3). Dans cette annexe, nous présenterons les principales caractéristiques de ces propriétés optiques, en particulier leur dépendance avec la taille des agrégats, mais aussi leur grande sensibilité à l'environnement extérieur. Une illustration de ce dernier point est la recombinaison des paires électron-trou photocréées dans les agrégats semiconducteurs par les états localisés de surface (propriétés de PL en partie B.3.4).

B.1 Introduction

Les propriétés de solides cristallins sont généralement décrites sans référence à leur taille. Cependant celle-ci joue un rôle croissant lorsqu'elle entre dans une gamme inférieure à 10 nm . Durant les quinze dernières années, le contrôle de leur taille a permis de mettre en évidence un ensemble de propriétés parfois très différentes de celles du matériau massif.

L'exemple le plus typique dans le cas des semiconducteurs est celui du sulfure de cadmium CdS , semiconducteur dont le gap électronique peut être ajusté entre 2,5 et 4 eV, alors que le temps de recombinaison radiative du niveau d'excitation permis le plus bas varie de plusieurs nanosecondes à quelques fractions de picosecondes [244]. Toujours dans le même ordre d'idée, l'énergie requise pour ajouter une charge supplémentaire est accrue de 0,5 eV [245], et les notions classiques de transport de charge ne s'appliquent plus ; la température de fusion diminue de $1600\text{ }^{\circ}C$ à $400\text{ }^{\circ}C$ [246]. L'ensemble de ces propriétés est obtenu en diminuant la taille d'un seul matériau.

Il y a deux principales raisons à ces variations des propriétés des nanocristaux avec leur taille : tout d'abord, le nombre d'atomes en surface d'un nanocristal n'est plus une fraction négligeable du total des atomes ; et d'autre part, les propriétés intrinsèques du nanocristal sont fortement modifiées par le confinement quantique des électrons. Cette dernière carac-

téristique va être déterminante dans les propriétés électroniques et optiques de ces objets.

Ouvrages de référence :

1. *Nanostructures - Theory and modelling*, C. Delerue and M. Lannoo, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004.
2. *Nonlinear optics in composite materials*, C. Flytzanis, F. Hache, M.C. Klein, D. Ricard and P. Roussignol, *Prog. Opt.*, 29 (1991) 323.
3. *Principles of the Theory of Solids*, J.M. Ziman, Cambridge University Press, London, 1964.

B.1.1 Discrétisation des niveaux d'énergie - confinement quantique

De nombreuses expériences montrent que la densité d'état électronique des nanocristaux se situe entre celle du matériau massif, constituée de bandes continues, et celle d'atomes ou de molécules, constituée de niveaux discrets. Dans des agrégats, la délocalisation des électrons est limitée à une région finie de l'espace par le puits de potentiel de l'agrégat. Si la taille du potentiel confinant est plus petite que la longueur de délocalisation des électrons, ils acquièrent une énergie supplémentaire (d'origine quantique), ce qui conduit à une discrétisation des niveaux d'énergie permis des électrons¹.

La structure électronique d'agrégats peut être approchée à partir de celle du solide massif. Dans ce dernier, la symétrie de translation assure que les états électroniques sont sous forme d'ondes de Bloch délocalisées sur l'ensemble du cristal [247]. Dans un agrégat, cette symétrie de translation est brisée, et la description des états ne peut plus se faire en terme de vecteurs d'onde. Pour des agrégats pas trop petits, on peut cependant faire l'approximation que l'état de l'électron est sous la forme d'un paquet d'onde de Bloch [247] :

$$\psi = \sum_n F_n(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r}) \quad (\text{B.1})$$

La fonction enveloppe obéit à une équation de Schrödinger du type :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right) F_n(\mathbf{r}) = E F_n(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

La valeur de la masse m de la particule et du potentiel $V(\mathbf{r})$ auquel elle est soumise dépendent des propriétés d'écrantage des matériaux² :

Métaux : La constante diélectrique statique des métaux est infinie. Autrement dit, l'écrantage des potentiels électrostatiques est réalisé sur des distances très courtes de l'ordre de $1/k_F$, soit environ la distance interatomique. Par conséquent, on peut considérer les électrons et les trous comme des particules libres de masse proche de celle de l'électron libre ($m = m_0$ dans (B.2)). De plus, l'écrantage du potentiel Coulombien entre l'électron et le trou fait que le seul potentiel $V(\mathbf{r})$ auquel ils sont soumis est le potentiel de barrière à la surface du nanocristal.

¹Le principe d'incertitude de Heisenberg $\Delta p \Delta x \approx 1$, permet de voir que si on restreint la délocalisation des électrons ($\Delta x : \infty \rightarrow \text{fini}$) alors apparaît une incertitude finie sur les impulsions.

²De manière sous-jacente, il s'agit de différences dans les interactions électron-électron [248, 247].

Semiconducteurs À la différence des métaux, leur constante diélectrique statique est finie, du fait de l'existence d'un gap. Par conséquent, l'écrantage des interactions entre porteurs de charges n'est pas total. Il faut maintenant prendre en compte le terme d'interaction Coulombienne dans $V(\mathbf{r})$, en plus du potentiel de barrière. De plus, les bandes de conduction et de valence ont une forme approchée parabolique au niveau du gap dont les masses effectives sont différentes de la masse de l'électron libre.

La résolution de (B.2) dans un cas simple permet de voir que la description des états se fait plutôt en terme de nombres quantiques orbitaux. Si on considère un électron confiné dans un potentiel carré infini de symétrie sphérique, sa fonction d'onde s'écrit à l'aide d'harmoniques sphériques³ :

$$\psi_{lmn}(r) = \phi_{lmn}(r)f(r) \quad (\text{B.3})$$

$$\phi_{lmn}(r) = B_{ln}j_l(\alpha_{ln}(r/R))Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{B.4})$$

où Y_l^m sont les harmoniques sphériques, $j_l(x)$ les fonction sphériques de Bessel d'ordre l , α_{ln} son $n^{ième}$ zéro, et B_{ln} une constante de normalisation. Les nombres quantiques l et m s'apparentent aux nombres quantiques orbitaux décrivant l'état des électrons dans les atomes. Les niveaux d'énergie de l'électron sont alors donnés par :

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \alpha_{nl}^2}{2m_e R^2} \quad (\text{B.5})$$

Comme pour les atomes, ces nombres quantiques décrivent la symétrie de l'état d'énergie correspondant et vont donc déterminer les transitions possibles (partie B.3.4).

Le caractère discret de la structure électronique des agrégats peut aussi s'appréhender par hybridation d'orbitales atomiques (c'est une vision plus chimique). Les bandes d'énergie du solide massif sont construites par hybridations successives des orbitales atomiques individuelles. Dans le cas des agrégats, on conserve le caractère discret des niveaux d'énergie, même si la proximité de ces derniers suggère déjà la formation de bandes. Un calcul simple dans un cas 1D (chaîne d'orbitales s en interaction [214]) permet de se rendre compte que l'espacement entre les niveaux d'énergie discrets dans un nanocristal dépend évidemment de sa taille (comme vu ci-dessus) mais garde aussi le souvenir de la densité d'états du matériau massif (plus la densité d'états est grande, plus l'écart entre les niveaux est faible). **Ainsi dans un métal, le niveau de Fermi est en milieu de bande, donc à un endroit où la densité d'états est non nulle : l'espacement entre les niveaux sera donc faible [3, 249], et les effets quantiques correspondants sont seulement visibles à basse température et pour des agrégats de faible taille. Par contre, dans le cas des semiconducteurs, le niveau de Fermi se situe à mi-chemin entre la bande de conduction et la bande de valence : les états dominant le comportement optique à faible énergie sont les états de bord de bande, dont la densité est faible. Les effets de confinement quantique seront donc beaucoup plus facilement visibles (pour des agrégats plus gros et des températures plus importantes).**

B.1.2 Réponse optique d'agrégats : constante diélectrique

Nous avons vu ci-dessus comment la structure électronique des agrégats est modifiée par le confinement quantique des électrons. Reste à faire le lien entre celle-ci et leurs différentes

³En réalité, la boîte est un nanocristal de matériau dans un milieu de gap beaucoup plus grand, la fonction d'onde totale de l'électron ou du trou est donc le produit de la fonction de Bloch par la fonction donnée en (B.3), qui est la fonction enveloppe F introduite ci-dessus.

caractéristiques optiques : absorption et luminescence pour ce qui est de la réponse linéaire aux ondes EM.

Une image macroscopique classique de l'interaction d'un champ EM avec la matière est de considérer que les électrons vont répondre rapidement aux champs oscillants alors que les noyaux vont rester fixes : il se forme alors une polarisation moyenne \mathbf{P} qui sera proportionnelle⁴ au champ appliqué \mathbf{E}_0 :

$$\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \quad (\text{B.6})$$

où χ est la susceptibilité de l'agrégat, qui est reliée à sa constante diélectrique $\tilde{\epsilon} = 1 + \chi$.

Microscopiquement, un champ EM oscillant induit des transitions d'électrons des niveaux occupés à l'équilibre vers des niveaux inoccupés d'énergie supérieure et on peut exprimer la constante diélectrique en fonction des probabilités de ces transitions. Dans le cadre de l'approximation dipolaire (traitement en perturbation de la matrice d'interaction électron-photon [250]) et en utilisant un formalisme de matrice de la densité, on trouve [251, 252] :

$$\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k} \approx 0) = 1 - \sum_{i,j} \frac{e\beta_{ij}^2}{\epsilon_0 \Omega} \left\{ \frac{1}{\hbar\omega + i\hbar/\tau - (\epsilon_j - \epsilon_i)} - \frac{1}{\hbar\omega + i\hbar/\tau + (\epsilon_j - \epsilon_i)} \right\} (f_i - f_j) \quad (\text{B.7})$$

avec β_{ij} l'élément de matrice de transition entre l'état initial i d'énergie ϵ_i et final j d'énergie ϵ_j , τ le temps de décohérence des éléments non diagonaux de la matrice de transition, temps qui détermine l'élargissement de la raie spectrale. f_i est la probabilité d'occupation du niveau i à l'équilibre, selon Fermi-Dirac.

Cette expression permet en principe de calculer la réponse à un champ EM appliqué d'un agrégat, qu'il soit métallique ou semi-conducteur, à partir de la connaissance de sa structure électronique.

On trouve à ce propos deux régimes différents d'approximations de cette expression [248] :

Si $\hbar\omega \approx (\epsilon_j - \epsilon_i)$: alors un des termes de la somme domine les autres, correspondant à une transition des électrons entre les états i et j (absorption ou émission stimulée). **On parle d'excitation individuelle. C'est par exemple le cas dans les semiconducteurs excités par une lumière visible ou IR ($\hbar\omega$ de l'ordre du gap E_g), pour laquelle les transitions se font alors entre la bande de valence (pleine) et la bande de conduction (vide) ($\epsilon_j - \epsilon_i \geq E_g$).**

Si $\hbar\omega \gg (\epsilon_j - \epsilon_i)$: On est alors dans un tout autre régime d'excitation où tous les termes de la somme dans (B.7) jouent un rôle. Autrement dit **toutes les transitions $i \leftrightarrow j$ sont excitées : c'est un mode d'excitation collective dit *mode plasmon*. En négligeant la composante d'amortissement dans (B.7), on peut écrire $\tilde{\epsilon}(\omega, \mathbf{k} \approx 0) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$, où ω_p est appelée fréquence plasmon. En pratique, on rencontre cette situation lorsqu'on illumine des métaux avec une lumière visible : leur niveau de Fermi étant situé en milieu de bande, les transitions sont donc maintenant possibles pour $\hbar\omega \gg \epsilon_j - \epsilon_i \approx 0$.**

A la constante diélectrique ainsi déterminée, est associé un indice optique (complexe) :

$$N = n_{op} + iK_{op} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (\text{B.8})$$

⁴Ceci est valable dans l'approximation de la réponse linéaire.

dont on déduit le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{2\omega K_{op}}{c} \quad (\text{B.9})$$

B.1.3 Agrégats enfouis dans des diélectriques : constante diélectrique effective

Bien souvent, les agrégats sont synthétisés ou insérés dans une matrice : on étudie donc la réponse d'un ensemble d'agrégats plongés dans un milieu de constante diélectrique ϵ_m , plutôt que celle d'un agrégat unique $\tilde{\epsilon}$ dans le vide. **Dans le cas d'une distribution de nanocristaux il est nécessaire de prendre en compte les interactions des champs EM diffusés. Le champ vu par un agrégat n'est plus le champ EM de l'onde incidente mais un champ local qui est la somme du champ incident et du champ diffusé par les agrégats environnants.** Dans ce genre de situation, il est classique d'adopter le traitement de Lorentz [253], qui est une approximation dipolaire du point de vue du champ diffusé par les agrégats.

Le champ local vu par un agrégat donné est la somme de plusieurs contributions :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 \quad (\text{B.10})$$

où \mathbf{E}_0 est le champ incident, \mathbf{E}_1 le champ créé par les charges de polarisation à la surface d'une sphère centrée sur l'agrégat suffisamment grande pour négliger les fluctuations d'environnement, et \mathbf{E}_2 le champ résultant au centre de la sphère des diffusions sur les agrégats contenus en son sein. Une discussion complète des différentes configurations que l'on peut rencontrer (par exemple chaîne/ensemble d'agrégats en contact par coagulation) est donnée dans Kreibig *et al.* [254]. Nous nous restreindrons ici au cas de dispersions aléatoires d'agrégats isolés : le seul paramètre décrivant la topologie du système est la fraction volumique d'agrégats $\Phi = \frac{\sum_i V_i}{V_{\text{tot}}}$.

Classiquement, on suppose que l'interférence des champs diffusés par les agrégats dans la sphère est destructrice ($\mathbf{E}_2 = 0$). Par contre, l'ensemble des agrégats en dehors de la sphère créent une polarisation uniforme \mathbf{P} via leur champ EM diffusé : au centre de la sphère cette polarisation uniforme induit le champ $\mathbf{E}_1 = \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$. Le champ local vu par chaque agrégat est donc :

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \quad (\text{B.11})$$

Une seconde relation écrit que la polarisation \mathbf{P} a pour origine microscopique les moments dipolaires des agrégats soumis au champ local $\mathbf{E}_{\text{local}}$, ce qui s'écrit à l'aide des polarisabilités α_i des différents agrégats :

$$\mathbf{P} = \sum_i N_i \alpha_i \mathbf{E}_{\text{local}} \quad (\text{B.12})$$

En combinant les équations B.11 et B.12, on peut écrire $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_{eff} \mathbf{E}_0$ avec :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0 \epsilon_m} \sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0 \epsilon_m} \sum_i N_i \alpha_i} \quad (\text{B.13})$$

Le milieu se comporte comme un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_{eff} . En faisant intervenir la fraction volumique d'agrégats, on trouve la relation de Maxwell-Garnett [255] :

$$\boxed{\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \Phi \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m}} \quad (\text{B.14})$$

Cette théorie n'est valable que dans le cas de fractions volumiques faibles. Ainsi, avec la condition :

$$\Phi \left| \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right| \ll 1 \quad (\text{B.15})$$

la constante diélectrique effective peut s'écrire :

$$\epsilon_{eff} \approx \epsilon_m \left(1 + 3\Phi - 9\Phi \frac{\epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right) \quad (\text{B.16})$$

B.2 Résonance plasmon d'agrégats métalliques

Ouvrage de référence :

1. *Optical Properties of Metal Clusters*, U. Kreibig, M. Vollmer, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1995.

B.2.1 Introduction

Dans la section précédente, nous avons vu que les électrons sont confinés quantiquement dans les agrégats de matériaux métalliques, mais que ces effets ne sont visibles que pour de très petites tailles. Dans un tel cas, le niveau de Fermi se situe le plus souvent entre deux niveaux, et un champ EM excitera de préférence des transitions individuelles. Pour des tailles supérieures, la résonance acquiert un caractère collectif du fait de la nature de plus en plus métallique des électrons au niveau de Fermi (densité d'états de plus en plus importante). La figure B.1 illustre ce propos dans le cas intermédiaire d'un agrégat de sodium Na_{20} : les deux types d'excitations sont présentes dans des proportions comparables.

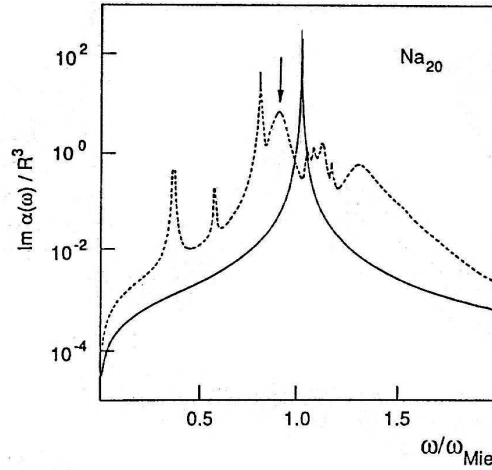


FIG. B.1: *Partie imaginaire de susceptibilité dynamique d'un agrégat de Na_{20} calculée par un modèle du jellium (trait pointillé) [256]. La courbe en trait plein est le résultat de la théorie de Mie sans prise en compte d'effet de taille. La flèche indique la résonance plasmon (légèrement décalée vers le rouge), les autres résonances étant attribuées à des excitations individuelles d'électron-trou.*

En principe, la détermination des propriétés optiques se fait à partir de la structure électronique des agrégats. Cela nécessite l'utilisation de méthodes de calcul de mécanique quantique : calcul *ab initio* de chimie quantique pour les excitations électron-trou individuelles [257], méthode du jellium (TDLDA ou RPA) pour le calcul des excitations collectives [258]. Ces méthodes sont toutefois limitées pour des raisons de temps de calcul à de très petits agrégats.

Les agrégats observables dans nos expériences ne présentant qu'une résonance plasmon en absorption optique, nous restreignons cette présentation aux agrégats de taille suffisamment importante pour être considérés comme métalliques. Pour ces agrégats, un traitement d'électrodynamique classique (Modèle de Mie, partie B.2.2) suffit pour obtenir la réponse d'un agrégat isolé à un champ EM. Les détails de la structure électronique dont on a vu qu'ils déterminent la réponse optique sont alors contenus dans la constante diélectrique $\epsilon(\omega, R)$ qui dépend maintenant du rayon du nanocristal R . L'évaluation de cette dernière est menée de manière semi-classique dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire (partie B.2.3). Comme les calculs précédents sont menés sur des agrégats isolés, nous présenterons en partie B.2.4 l'effet des interactions entre agrégats dans des matériaux composites à fraction volumique finie, ainsi ceux de la distribution des tailles des agrégats, de leurs formes et de leur environnement sur la forme de la résonance.

B.2.2 Modèle de Mie

Mie [259] a le premier résolu le problème de la diffusion d'un champ électromagnétique par *une* particule métallique de constante diélectrique (complexe) $\bar{\epsilon}$ immergée dans un milieu infini de constante diélectrique ϵ_m . Il utilise pour cela les équations de Maxwell combinées aux conditions aux limites classiques des champs électrique et magnétique à l'interface entre deux diélectriques. Travaillant en coordonnées sphériques, il utilise la décomposition générale du champ EM dans cette symétrie, i.e. il tient compte des termes multipolaires (voir [260] pour une présentation actualisée du calcul). On définit la section efficace d'absorption σ_{abs} comme la probabilité que le champ EM soit absorbé par la particule, la section efficace de diffusion σ_{diff} comme la probabilité que le champ EM soit diffusé dans une direction différente de celle du faisceau incident et la section efficace d'extinction $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$. Le calcul de Mie dans le cas général donne :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \Re\{a_l + b_l\} \quad (\text{B.17})$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (\text{B.18})$$

$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi'_l(x) - \psi'_l(mx)\psi_l(x)}{m\psi_l(mx)\eta'_l(x) - \psi'_l(mx)\eta_l(x)} \quad (\text{B.19})$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi'_l(x) - m\psi'_l(mx)\psi_l(x)}{\psi_l(mx)\eta'_l(x) - m\psi'_l(mx)\eta_l(x)} \quad (\text{B.20})$$

où $m = \frac{n}{n_m} = \sqrt{\frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_m}}$ est le rapport des indices de réfraction, \mathbf{k} le vecteur d'onde dans le vide, $x = |\mathbf{k}|R$ la taille réduite par l'autre grandeur caractéristique qu'est la longueur d'onde du champ EM incident et $\psi_l(z)$ et $\eta_l(z)$ les fonctions cylindriques de Riccati Bessel. L'indice prime indique la différentiation par rapport à l'argument de la fonction. L'indice l correspond

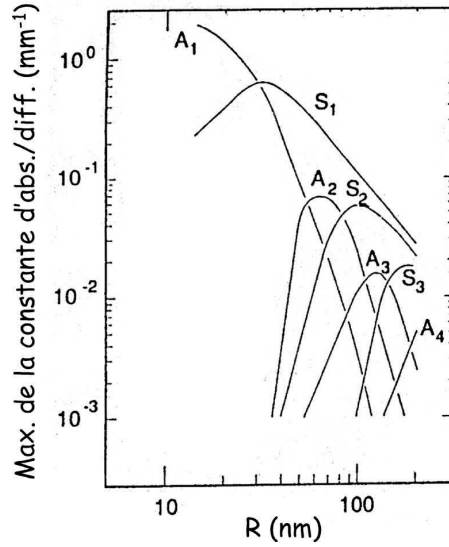


FIG. B.2: Importance des différentes contributions (A : absorption, S : diffusion) au coefficient d'extinction donnée par le calcul de Mie, dans le cas de nanocristaux d'argent [261]. Pour des tailles inférieures à 15 nm, le coefficient d'extinction est dominée par l'absorption dipolaire (A_1), les composantes de diffusion dipolaire (S_1) et multipolaire (A_i et S_i , $i \geq 2$) étant négligeables.

aux différents modes d'excitation du nanocristal : dipolaire ($l = 1$), quadrupolaire ($l = 2$), ... et les sections efficaces B.17 et B.18 sont les sommes de ces différentes contributions (figure B.2).

Dans ce travail, les agrégats d'argent que nous observerons ont une taille inférieure à 5 – 10 nm, et leur résonance plasmon se situe dans la gamme de longueur d'onde 300 – 500 nm : on aura donc $x = |k|R \ll 1$, qui est la condition du régime quasi statique. La longueur d'onde de la lumière incidente est très supérieure à la taille des agrégats et ceux-ci sont donc soumis à un champ uniforme variant dans le temps (figure B.3). Dans ce cas, la contribution majoritaire à la section efficace d'extinction est dipolaire électrique et la formule (B.17) s'approxime bien par la forme courante :

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{B.21})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, V_0 est le volume du précipité ($4\pi R^3/3$), la fonction diélectrique de la particule se décomposant en $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. Le maximum de σ_{ext} a lieu lorsque le dénominateur de B.21 est minimum (soit $[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2$ minimum).

On peut retrouver le résultat de Mie dans l'approximation quasi-statique (B.21) par un calcul simple. En partant de la situation simple décrite en figure B.3, il suffit d'écrire que la polarisation \mathbf{P} est reliée au champ local par la polarisabilité α : $\mathbf{P} = \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_i$. En régime quasi statique, la polarisabilité de la sphère est proche de sa valeur statique $4\pi\epsilon_0 R^3$. On obtient alors $\epsilon = 1 + 9V_0 \frac{\epsilon_m^2}{\epsilon + 2\epsilon_m}$ dont la partie imaginaire est l'expression B.21.

D'après la formule (B.21), on constate que si la constante diélectrique des

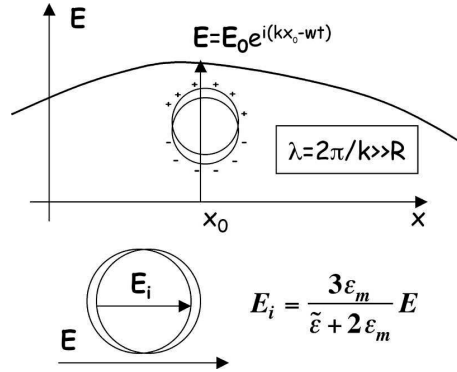


FIG. B.3: *Approximation dipolaire de l'interaction d'un agrégat métallique avec un champ EM. Comme la longueur d'onde λ du champ est beaucoup plus grande que le rayon du nanocristal, ce dernier ne voit qu'un champ uniforme oscillant dans le temps. Ce champ uniforme polarise la sphère, ce qui ajoute une composante supplémentaire au champ interne \mathbf{E}_i .*

agrégats est telle que $|\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m| \rightarrow 0$ alors le champ interne dans l'agrégat \mathbf{E}_i est très fortement renforcé par rapport au champ extérieur appliqué \mathbf{E}_0 . Cet effet est souvent appelé *confinement diélectrique* dans la littérature [262, 214]. C'est un effet classique par opposition aux effets de confinement quantique présentés en partie B.1.1.

Mie a résolu le problème électromagnétique, mais il ne dit rien sur la forme de la constante diélectrique du métal, qui rentre en compte dans la section efficace d'extinction (B.21). Ceci fait l'objet de la partie suivante.

B.2.3 Modèles de constantes diélectriques

Le modèle de Mie ne se justifie pas pour des tailles d'agrégats trop petites, pour lesquelles le caractère individuel des transitions électroniques est de plus en plus marqué. On se place donc dans un régime de taille où le caractère métallique des agrégats est suffisamment affirmé. Ceci justifie la démarche adoptée qui consiste à partir de la constante diélectrique du métal massif, en y ajoutant des corrections pour tenir compte des effets de taille finie des agrégats.

Métal massif

Du point de vue de leur réponse optique, les métaux peuvent être considérés en première approximation comme des gaz d'électrons libres. Le modèle de Drude décrit bien la contribution des électrons de la bande de conduction à la fonction diélectrique. Dans ce modèle, tous les électrons réagissent en phase au champ électrique de l'onde EM incidente $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \mathbf{e}^{i\omega t}$. Le mouvement d'un électron de masse m_e est décrit classiquement par :

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \omega_c \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e\mathbf{E} = e\mathbf{E}_0 \mathbf{e}^{i\omega t} \quad (\text{B.22})$$

où $\omega_c = \frac{v_F}{l_\infty}$ est une constante décrivant l'amortissement du mouvement des électrons : elle est reliée aux différents processus de diffusion des électrons avec des impuretés, des phonons, ... via le libre parcours moyen l_∞ .

Le mouvement de cet électron induit un dipôle \mathbf{p} , la polarisation macroscopique $\mathbf{P} = n\mathbf{p}$ est la somme de ces différents dipôles (n est la densité électronique de la bande de conduction). La constante diélectrique $\tilde{\epsilon}(\omega)$ du métal peut donc s'écrire en première approximation :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} + i \frac{\omega_p^2 \omega_c}{\omega(\omega^2 + \omega_c^2)} \quad (\text{B.23})$$

où $\chi^D(\omega)$ est la composante de Drude de la susceptibilité et

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (\text{B.24})$$

la fréquence plasmon. Dans le volume, la condition de résonance $\epsilon_1(\omega) = 0$ est vérifiée pour $\omega = \omega_p$.

Ce modèle donne de bons résultats pour les métaux alcalins (la bande de conduction étant de type s , chaque atome apportant un électron). En revanche, il n'est pas suffisant pour modéliser correctement la constante diélectrique des autres métaux, car les transitions dites interbandes [263] sont une contribution non négligeable. Comme leur nom l'indique, les transitions interbandes sont des excitations d'électrons de bandes plus profondes que la bande de conduction. Pour cela on ajoute un terme de susceptibilité complexe $\chi^{IB}(\omega)$ dans l'expression B.23 de la constante diélectrique. Une fois la structure de bande connue, ce terme peut être calculé en utilisant la formule de base de l'interaction électron-photon dans l'approximation dipôle électrique [264]. La composante dissipative (partie imaginaire) de $\chi^{IB}(\omega)$ peut s'écrire :

$$\chi_2^{IB} = \frac{1}{\omega^2} \sum_{i,f} |M_{if}|^2 J_{if}(\omega) \quad (\text{B.25})$$

en supposant que les éléments de la matrice de transition sont constants dans la zone de Brillouin (ZB), et $J_{if}(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d^3\mathbf{k} \delta(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - \hbar\omega)$ est la densité d'état jointe entre l'état initial i (dans la bande profonde) et l'état final f (bande de conduction). La partie dispersive χ_1^{IB} peut alors se calculer par les relations de Kramers-Kronig.

Dans le cas des alcalins, le seuil d'excitation des transitions interbandes est très élevé (évalué par exemple à $0.64E_F$ [265]). Par contre, ce n'est plus vrai pour les autres métaux et en particulier pour les métaux nobles (tableau B.1). Ce sont les transitions interbandes qui sont responsables des différences de propriétés optiques dans le visible entre les métaux nobles (leur couleur en particulier).

<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
2,1 eV	3,9 eV	2,4 eV

TAB. B.1: *Énergie seuil des transitions interbandes des métaux nobles. Dans chaque cas, cela correspond à des transitions de bandes de type d vers la bande de conduction (type s).*

Dépendance avec la taille R d'un agrégat

La théorie de Mie utilisée avec la constante diélectrique du matériau massif décrit bien les effets des grandes tailles (composante multipolaire et diffusion Rayleigh) sur les propriétés optiques des agrégats métalliques. En ce qui concerne le régime quasi-statique, les tailles

des agrégats sont telles que les effets quantiques exposés en partie (B.2.1) rentrent en jeu. Cela se traduit par une modification des effets d'écrantage, autrement dit par une constante diélectrique dépendant maintenant de la taille du système $\tilde{\epsilon}(\omega, R)$ [266, 267].

Plusieurs manières de calculer cette dépendance en R existent, l'une reposant sur la correction de la formule classique de la conductivité, et plusieurs autres s'appuyant sur une description quantique de la polarisabilité.

Dans la vision de Drude de la constante diélectrique de métaux (équation B.23) la constante $\omega_c = \frac{v_F}{l_\infty}$ décrit les processus de relaxation des électrons de conduction. Le libre parcours moyen des électrons l_∞ s'interprète comme la distance moyenne entre chaque interaction. Pour des agrégats d'argent ($l_\infty = 57 \text{ nm}$) en régime quasi statique, on a $2R \ll l_\infty$: la diffusion par la surface n'est plus un mécanisme négligeable de relaxation des électrons de conduction [268, 269, 270]. Plusieurs calculs sont possibles suivant que l'on considère que la diffusion est diffuse ($l_R = \frac{4}{3}R$) ou spéculaire ($l_R = R$) [271, 272]. Les différentes approches donnent toutes une variation de la diffusion par la surface en A/R . Elles diffèrent sur le facteur numérique A , toujours de l'ordre de l'unité⁵. Par la règle de Mathiessen, le taux de relaxation s'écrit maintenant :

$$\omega_c(R) = v_F \left(\frac{1}{l_\infty} + \frac{A}{R} \right) \quad (\text{B.26})$$

La contribution des électrons libres à la constante diélectrique de l'agrégat s'écrit comme dans B.23 en remplaçant ω_c par $\omega_c(R)$. L'effet dominant ici n'a pas pour origine la discrétisation des niveaux d'énergie sous l'effet du confinement quantique, mais la modification de la relaxation de l'excitation collective (terme en $1/\tau$ dans l'expression (B.7) de la constante diélectrique).

On trouvera dans la revue de Ruppin *et al.* [273] une description des différentes méthodes utilisées pour dériver $\tilde{\epsilon}$ à partir de modèles quantiques d'électrons libres dans une boîte. Ces calculs donnent aussi une dépendance en $1/R$ de la partie imaginaire de $\tilde{\epsilon}$. Cette dépendance observée expérimentalement peut donc aussi être expliquée à partir d'effets quantiques (discrétisation progressive des niveaux d'énergie, partie B.1.1)⁶. **D'autres phénomènes apportent aussi une variation en $1/R$ à la relaxation : la rugosité de l'interface [274], et plus significativement les effets liés à la présence du milieu extérieur [275].** Dans cette dernière référence, Persson examine le cas d'agrégats d'argent dans SiO_2 , et montre que les états électroniques de la matrice sont modifiés à l'interface avec le métal. La présence de ces niveaux d'énergie ouvre la possibilité aux électrons de conduction de diffuser hors du nanocristal vers la matrice, ce qui est un chemin supplémentaire de relaxation du plasmon.

En pratique pour ce travail, nous décrirons l'effet de la taille par un terme additionnel en $1/R$ au terme de relaxation du modèle de Drude (modèle classique de relaxation). Ceci conduit à une dépendance en $1/R$ de la largeur de la résonance plasmon.

⁵Ceci peut s'appréhender qualitativement en faisant le rapport entre la probabilité de diffusion par la surface ($\propto 4\pi R^2$) et le nombre d'électrons ($\propto \frac{4\pi}{3}R^3$).

⁶Même si de grosses approximations sont faites concernant la détermination de la structure électronique : hauteur de barrière infinie, seulement les électrons libres pris en compte, pas d'effet de surface, pas de traitement des interactions coulombienne et d'échange.

B.2.4 Corrections

Nous avons jusqu'à maintenant considéré la réponse à un champ EM d'un agrégat unique de forme parfaitement sphérique dans le vide. En pratique, il est beaucoup plus courant d'étudier la réponse d'un ensemble d'agrégats enfouis dans une matrice. Comme déjà mentionné à la fin du chapitre précédent, la présence d'une matrice induit des effets de polarisation, la modification de la réponse des agrégats du fait de la possible diffusion des électrons vers la matrice et des interactions avec les molécules physi- ou chimi-sorbées sur la surface de l'agrégat. De plus, il faut aussi tenir compte des éventuelles déformations de la forme sphérique.

Enfin, il est aussi nécessaire de tenir compte d'effets de *distributions* de tailles et de formes d'agrégats, ainsi que des interactions possibles entre leurs champs EM diffusés.

Effet de la forme d'un agrégat

En pratique, les agrégats synthétisés en matrice vitreuse ne sont pas de forme parfaitement sphérique. Une bonne approximation des déformations faibles est de considérer des agrégats ellipsoïdaux. La polarisabilité d'un agrégat ellipsoïdal de fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}$, baignant dans un milieu de fonction diélectrique ϵ_m s'écrit :

$$\alpha_i = \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{3L_i (\epsilon_m + (\tilde{\epsilon} - \epsilon_m))} \quad (\text{B.27})$$

où α_i est la polarisabilité pour les trois axes de l'ellipsoïde (x,y,z) et L_i le facteur de dépolarisation pour chaque axe.

La dépendance géométrique de la résonance de plasmon est donc régie par le facteur de dépolarisation L. Pour une sphère $L_i = 1/3 \forall i$, et une seule résonance plasmon est présente. En revanche, pour un ellipsoïde de révolution, L prend deux valeurs qui tendent respectivement vers 0 et 1 et il y a alors deux résonances plasmons. Ces deux résonances, pour un même métal, sont déplacées l'une vers le rouge et l'autre vers le bleu par rapport à la résonance de la sphère isolée.

Distribution statistique de nanocristaux

Les caractéristiques de la résonance plasmon dépendent de leur taille, leur forme, et leur environnement proche. Dans un ensemble de nanocristaux, tous ces paramètres vont être distribués et *élargir de manière inhomogène* le pic plasmon. par exemple, si on considère une distributions de nanocristaux de déformations variables, cet effet provoque un élargissement de la résonance plasmon [276, 277] qui s'ajoute à l'effet intrinsèque de taille décrit en B.2.3. (voir aussi partie B.2.5 pour une évaluation de l'importance de ces phénomènes dans le cas de nanocristaux d'argent dans une matrice de verre silicate).

Effet de fraction volumique finie de nanocristaux

Les effets de fractions volumiques finies ont déjà été discutés en partie B.1.3, nous avons montré qu'ils sont pris en compte dans les théories de milieu effectif.

Un cas limite est celui des fractions volumiques faibles tel que définit par la condition (B.15). Si de plus $\epsilon_m = \sqrt{n_{op}}$ est constant et réel, et $\epsilon_2 \ll \epsilon_1$, on retrouve une écriture du coefficient d'absorption analogue à celle du coefficient d'extinction d'un agrégat unique donnée par

Mie (équation B.21) en remplaçant simplement le volume V_0 de l'agrégat par leur fraction volumique Φ^7 :

$$\alpha = \frac{\omega}{cn_{op}} \Im(\epsilon_{eff}) \quad (\text{B.28})$$

$$\approx 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} \Phi \frac{\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2} \quad (\text{B.29})$$

Ainsi, pour des fractions volumiques faibles, les interactions des champs EM entre agrégats sont négligeables et on peut considérer les agrégats comme isolés. On remarquera ici que la condition B.15 dépend de $\tilde{\epsilon}$ i.e. des particularités du système étudié (fréquence, rayon et forme des agrégats, matrice hôte ...).

Effet de la charge des agrégats

Une des hypothèses de la théorie de Mie est que l'agrégat est neutre électriquement. On peut s'attendre à des déviations dans le cas de clusters chargés : une modification importante de la densité électronique, des transfert de charge entre la matrice et le nanocrystal, des localisations de porteurs sur les défauts peuvent modifier les propriétés de résonance. Jusqu'à maintenant, ce problème n'a cependant pas trouvé de modélisation théorique. Ce problème a été abordé expérimentalement sur des agrégats d'argent préparés par irradiation de solution aqueuse contenant du nitrate d'argent [278, 279]. Henglein *et al.* montrent des modifications de la résonance plasmon au fur et à mesure de l'addition d'électrons ou de trous.

B.2.5 Agrégats d'argent dans une matrice vitreuse

Dans cette partie présentons rapidement les différentes caractéristiques de la résonance plasmon dans le cas particulier d'agrégats d'argent dans une matrice de verre d'oxyde. Nous montrons ensuite quelle quantité d'information sur les agrégats (taille, distribution de taille) peut être extraite de l'analyse de la forme de la résonance.

Les résultats précédents utilisés dans cette partie sont les suivants. Les agrégats d'argent étudiés dans ce travail sont suffisamment petits pour que l'approximation quasi-statique des formules de Mie (équations (B.17)-(B.20)) soit valable :

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{B.30})$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, V_0 est le volume du précipité ($4/3\pi R^3$), la fonction diélectrique de la particule se décomposant en $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$.

La constante diélectrique de l'argent massif est prise sous sa forme de Drude :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \chi^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} + i \frac{\omega_p^2 \omega_c}{\omega(\omega^2 + \omega_c^2)} \quad (\text{B.31})$$

où $\chi^D(\omega)$ est la composante de Drude de la susceptibilité et

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (\text{B.32})$$

⁷la cadre de ce calcul de milieu effectif est l'approximation dipolaire : l'équation B.21 est bien valide. De plus, les effets dominants dans ce régime sont les effets d'absorption et pas de diffusion (figure B.2 dans le cas de l'argent) il est donc possible de comparer le coefficient d'extinction donné par B.21 et le coefficient d'absorption B.29.

la fréquence plasmon. Les paramètres du modèle de Drude dans le cas de l'argent massif sont :

- sa vitesse de Fermi $v_F = 1,38 \times 10^6 m.s^{-1}$,
- son libre parcours moyen $l_\infty = 57 nm$,
- sa fréquence plasmon de volume $\omega_p = 1,37 \times 10^{16} s^{-1}$ (9,2 eV).

On en déduit une fréquence de collision d'environ $\omega_c = 3 \times 10^{13} s^{-1}$.

Pour tenir compte des effets de taille finie, le taux de relaxation est modifié selon :

$$\omega_c(R) = v_F \left(\frac{1}{l_\infty} + \frac{A}{R} \right) \quad (B.33)$$

Enfin, comme on observe non pas un agrégat isolé mais un ensemble d'agrégats, l'absorption de nos échantillons dépendra de la constante diélectrique effective, ce qui donne, pour de faibles fractions volumiques :

$$\alpha \approx 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} \Phi \frac{\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2} \quad (B.34)$$

où Φ est la fraction volumique d'agrégats.

Prise en compte des transitions interbandes

Il est nécessaire de tenir compte des transitions interbandes pour obtenir une valeur plus proche de la réalité (3,8 eV) de la position de la résonance plasmon de volume. Ce même effet ramène la condition de résonance du mode dipolaire de surface ($\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m = 0$, soit $\omega_{dip} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ dans le vide) de l'UV (5,6 eV) au visible (3,6 eV). La figure B.4 montre graphiquement l'importance de ce décalage en décomposant les différentes contributions de la constante diélectrique. **Les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité interbande peuvent être extraites à partir des mesures de l'indice complexe que l'on trouve dans la littérature (figure B.5).**

Il est ensuite facile de modifier la constante diélectrique de Drude (B.31) selon la correction classique (B.33) du libre parcours moyen pour tenir compte des effets de taille. Pour finir avec l'ensemble des paramètres utilisés dans la suite de ce travail, nous avons pris $n_{op} \approx 1,5$ pour l'indice optique de la matrice de verre silicate.

Validité de la constante diélectrique effective de MG

Ainsi pourvu, nous avons pu examiner tout d'abord les conditions de validité de l'approximation (B.15) nécessaire pour pouvoir écrire l'absorption sous la forme (B.34). La taille des agrégats dans ce travail ne dépassant pas quelques nanomètres, nous restons dans l'approximation quasi-statique (eq. dipolaire), nous avons donc tracé sur la figure B.6(a), le facteur $\left| \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right|$ de la condition (B.15) en fonction de la longueur d'onde autour de la résonance plasmon. **Comme attendu, il y a une résonance correspondant au mode plasmon de surface, et le champ dipolaire est alors très important autour de la particule : c'est autour de la résonance que la condition de fractions volumiques faibles est la plus restrictive.** En traçant donc maintenant le maximum de $\left| \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right|$ en fonction du rayon de la particule, nous voyons que la condition $\Phi \left| \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right| \leq 10^{-2}$ est vérifiée pour $\Phi \leq 2 \times 10^{-3}$. Si on tient compte d'une densité de $6 \times 10^{22} at.cm^{-3}$ pour un verre

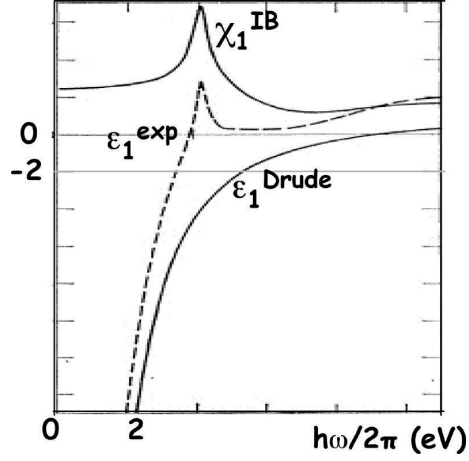


FIG. B.4: Décomposition de la partie réelle de la constante diélectrique de l'argent massif ϵ_1 comme la somme de sa composante de Drude ϵ_1^{Drude} et de celle provenant des transitions interbandes χ_1^{IB} . Les deux lignes horizontales fixent les conditions de résonance plasmon de volume $\epsilon = 0$ et de surface $\epsilon = -2$ dans le vide. On visualise graphiquement l'importance des transitions interbandes dans la position de ces résonances.

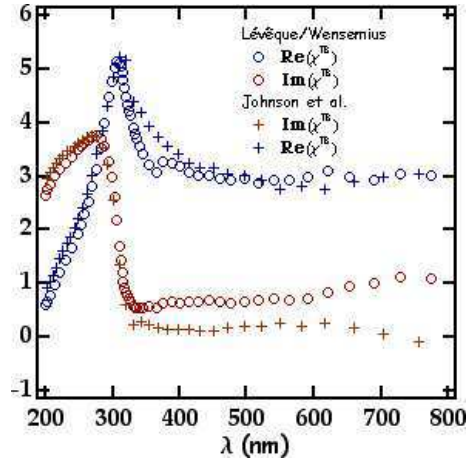


FIG. B.5: Allure des composantes interbandes, considérées comme indépendantes de la taille. Elle sont extraites des mesures de constantes diélectriques de Lévesque [280]/Winsemius [281] (ronds) et de Johnson [282] (croix).

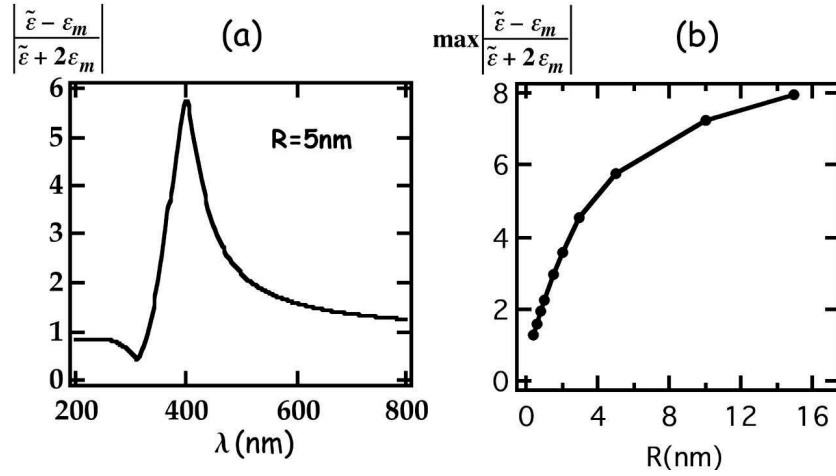


FIG. B.6: Validité de l'approximation des faibles fractions volumiques dans le cas particulier d'agrégats d'argent plongés dans une matrice de verre silicate ($n_{op} \approx 1,5$) : (a) exemple de calcul de $\left| \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right|$ dans le cas d'un agrégat d'argent de 5 nm de rayon en utilisant les données de Lévêque [280]/Winseimius [281] pour la constante diélectrique. On vérifie bien la présence d'une résonance lorsque le dénominateur $\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m$ s'approche de 0. (b) Allure du maximum de $\left| \frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} \right|$ pour les rayons R des nanocristaux compris dans une gamme où l'approximation quasistatique est valable.

silicate, et d'une densité de 60 Ag.nm^{-3} dans l'argent métal, cela revient à se limiter à des concentrations d'argent inférieures à 0,2 %at.

Quelles informations dans les caractéristiques de la résonance plasmon ?

Dans ce travail, nous attendons de l'observation de la résonance plasmon des informations sur les nanocristaux étudiés (taille moyenne, fraction volumique, largeur de distribution de taille? forme?...). Il est donc intéressant d'examiner au préalable par le calcul les informations que nous pouvons espérer obtenir avec un minimum de fiabilité.

Tout d'abord, remarquons qu'il existe un nombre important de mesures de la constante diélectrique de l'argent massif dans la littérature (voir Palik[283]). Nous en avons sélectionné deux : celle sélectionnée par Palik dans sa revue (combinaison de mesures de Lévêque [280] et Winseimius [281]) et celle de Johnson [282]. Elles illustrent la grande dépendance de la variation en $1/R$ de la largeur de la résonance plasmon (figure B.7). Ainsi, *il est difficile de mesurer le rayon (moyen) d'agrégats d'argent par ajustement avec une forme théorique de pic plasmon déduite de la simple mesure de la constante diélectrique du métal massif*. Ces calculs montrent la grande sensibilité de la largeur de la résonance plasmon à la mesure de $\Im(\chi^{IB})$ (figure B.5) : la largeur dans le cas de Johnson est plus faible car leurs mesures donnent $\Im(\chi^{IB})$ plus proche de zéro que les mesures choisies par Palik. Il est par conséquent nécessaire d'étalonner expérimentalement une relation taille-largeur de pic plasmons, en mesurant conjointement l'absorption optique et la taille moyenne des précipités obtenus (par exemple par MET) sur les mêmes échantillons.

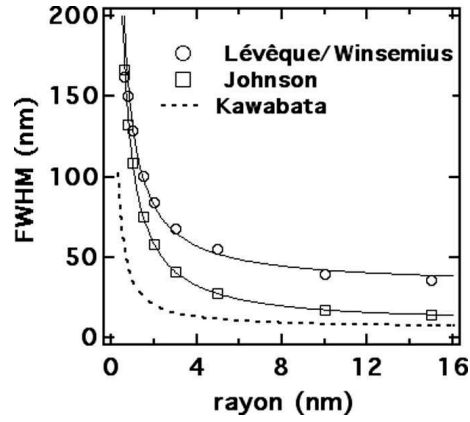


FIG. B.7: Allure de la variation de la largeur à mi-hauteur du pic plasmon suivant différents modèles. Les points marqués par des symboles sont le résultat d'un calcul classique utilisant la correction (B.33) avec $A=1$ de la composante de Drude de la constante diélectrique. La composante interbande, considérée comme indépendante de la taille est extraite des mesures de constantes diélectriques de Lévéque [280]/Winsemius [281] (LW : ronds) ou bien de Johnson [282] (J : carrés). Pour comparaison, la courbe issue du calcul quantique de Kawabata [249] est tracée en pointillé. Les lignes en trait fin sont des ajustements : $LW \Delta\lambda_{1/2}(nm) = 32 + 100/R(nm)$; $J \Delta\lambda_{1/2}(nm) = 7 + 102/R(nm)$.

Si l'ajustement des spectres expérimentaux avec l'aide d'une mesure de la constante diélectrique de la littérature ne permet pas de mesurer de manière absolue le rayon des agrégats observés, il devrait permettre pour une constante diélectrique donnée d'évaluer les effets de l'élargissement de la distribution de tailles. Prenons une distribution gaussienne de tailles, centrée autour de la valeur moyenne R_0 et de largeur relative à mi-hauteur δ :

$$f(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp - \frac{(R - R_0)^2}{2\sigma^2} \quad (B.35)$$

(avec ces notations, $\delta \approx \frac{2\sqrt{35}\sigma}{R_0}$). Si le coefficient d'absorption d'un agrégat est donné par $\alpha(R, \omega)$ alors le coefficient d'absorption de la distribution d'agrégats sera donné par⁸ :

$$\alpha_f(R_0, \delta, \omega) = \int_0^\infty f(R) \alpha(R, \omega) dR \quad (B.36)$$

La figure B.8 résume graphiquement le résultat d'un tel calcul pour des rayons moyens pour lesquels le régime quasi-statique est vérifié et des largeurs relatives de distributions de taille allant jusqu'à 100 %. On ne voit aucun effet de la distribution de taille sur la largeur du pic à mi-hauteur. Ainsi, **il sera impossible de remonter à des informations autres que la taille moyenne à partir de la largeur du pic plasmon dans le cas de distributions de tailles (aussi bien larges qu'asymétriques)**. Cette conclusion est valable dans la mesure où les agrégats considérés ont une absorption dans le régime quasi statique. Si on

⁸Dans l'approximation des fractions volumiques faibles (B.15), c'est-à-dire que les agrégats sont sans interaction. Dans le cas contraire, on ne peut dissocier le traitement des effets de champs locaux et de distributions de taille : sur un agrégat donné, l'effet d'un gros voisin sera plus important que celui d'un petit à la même distance.

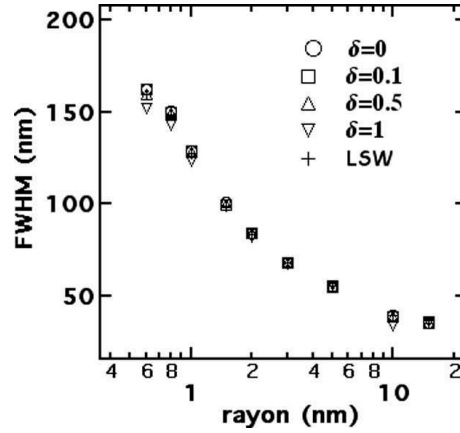


FIG. B.8: *Effet de la distribution de taille sur la largeur du pic plasmon. δ est la largeur relative à mi-hauteur d'une distribution gaussienne de taille. Le calcul a aussi été mené avec une distribution LSW (asymétrique). L'abscisse du point correspond à la taille moyenne de la distribution. Ce calcul a été mené avec les valeurs de constantes diélectriques de de Lévêque[280]/Winsemius [281], la composante de Drude étant corrigée selon l'équation (B.33) avec $A=1$.*

sort de ce régime, les résonances d'ordre supérieur (quadrupolaire...) se développent et induisent une absorption décalée vers le rouge. Les effets de distribution de taille deviennent alors déterminants (voir Kreibig [254] p.41).

Enfin, Kreibig [153] a relié l'intégrale du pic plasmon à la quantité d'argent précipitée par la relation suivante :

$$\alpha_{max}\Delta\lambda = A\Phi \quad (\text{B.37})$$

$\alpha_{max}\Delta\lambda$ est proportionnel à l'aire du pic (α_{max} est l'intensité du pic plasmon en cm^{-1} et $\Delta\lambda$ est converti en eV). A vaut alors $1,25 \times 10^6 \text{ eV.cm}^{-1}$, Φ étant la fraction volumique d'argent sous forme de précipités.

L'argent cristallise selon une maille cfc de paramètre $a = 4,0867 \text{ \AA}$. Cette maille contient 4 atomes d'argent soit une densité volumique de $5,86 \times 10^{22} \text{ Ag.cm}^{-3}$. Les verres silicates utilisés dans ce travail ayant couramment $6 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$, on pourra confondre la fraction volumique et la fraction atomique d'argent.

En combinant ces équations, on trouve une forme de lorentzienne pour le pic plasmon dont la position λ_m est donnée par $\lambda_m^2 = \lambda_p^2(1 + 2n_0^2)$ et la largeur à mi-hauteur est $\Delta\lambda = \frac{\lambda_p^2}{\lambda_c}(1 + 2n_0^2)$. D'après Moriya [284], la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ du pic plasmon a une dépendance en R suivant :

$$\Delta\lambda = 0.0063 + 0.29/R + 5.4 \times 10^{-10} R^3 \quad (\text{B.38})$$

ce qui permet de déduire le rayon moyen $\langle R \rangle$ des précipités à partir de la largeur du pic plasmon.

B.3 Propriétés optiques d'agrégats semiconducteurs

Ouvrages de référence :

1. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, S.V. Gaponenko, Cambridge University Press, Cambridge 1998.
2. *Nanostructures - Theory and Modelling*, C. Delerue and M. Lannoo, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 2004.

B.3.1 Approximation de la masse effective

La première modélisation des niveaux d'énergie électroniques de nanocristaux a été proposée par Efros and Efros [285]. Leurs hypothèses sont très simplificatrices : le nanocristal est supposé avoir une forme sphérique de rayon R , les porteurs de charge subir un potentiel infini à la surface du nanocristal, et enfin le semiconducteur est modélisé par deux bandes paraboliques et isotropes au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Cette dernière hypothèse revient à se donner deux masses effectives, m_e^* pour la bande de conduction et m_h^* pour la bande de valence, ce qui justifie l'appellation du modèle.

Le hamiltonien qui gouverne la fonction enveloppe des électrons et des trous dans le cadre de cette approximation est donné dans le cas général par Borelli *et al.* [210] :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_h|} + V(r_e) + V(r_h) \quad (\text{B.39})$$

où r_e et r_h sont les vecteurs position de l'électron et du trou et V le potentiel extérieur auquel ils sont soumis. Dans l'approximation simple de Efros $V(r) = 0$ si $r < R$ et ∞ sinon.

Les énergies caractéristiques de cet hamiltonien sont l'énergie de confinement $\frac{\hbar^2}{m_{e/h}^* R^2}$ et l'énergie d'interaction Coulombienne $\frac{e^2}{\epsilon R}$ ou $\frac{e^2}{\epsilon a_B}$ (le plus large des deux).

Leur dépendance en taille conduit à considérer deux cas limites :

régime de confinement faible défini par $R \gg a_B$, pour lequel le caractère de l'exciton en tant que quasi-particule est préservé, le confinement quantique modifiant seulement les degrés de liberté de translation de l'exciton (terme d'interaction Coulombienne dominant) ;

régime de confinement fort où au contraire $R \ll a_B$. En première approximation, on peut éliminer l'interaction Coulombienne et donc découpler le mouvement de l'électron et du trou, tous les deux confinés dans le nanocristal.

Dans le cas intermédiaire, où R est comparable à a_B , les niveaux d'énergie ne peuvent pas se calculer de manière simple. La mobilité de l'électron étant souvent moins importante que celle du trou, l'électron est donc plus fortement confiné alors que le trou voit majoritairement le potentiel coulombien de l'électron.

Confinement faible

Dans le cas du confinement faible ($R \gg a_B$), l'exciton n'est pas détruit et c'est cette quasi particule qui est soumise à l'influence du confinement. Dans un semiconducteur massif, la relation de dispersion de l'exciton s'écrit :

$$E(K) = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{B.40})$$

où K est le vecteur d'onde de l'exciton, $M = m_e^* + m_h^*$ sa masse, et E_g le gap du semiconducteur. Le deuxième terme correspond aux états hydrogénoïdes de l'exciton, alors

	Band gap energy E_g (eV)	Exciton Rydberg Ry^* (meV)	Electron effective mass m_e/m_0	Hole effective mass m_h/m_0^a	Exciton Bohr radius a_B (nm)
Ge	0.744 ^b		\perp 0.19 \parallel 0.92	0.54 (hh) 0.15 (lh)	
Si	1.17 ^b	15	\perp 0.081 \parallel 1.6	0.3 (hh) 0.043 (lh)	4.3
GaAs	1.518	5	0.066	0.47 (hh) 0.07 (lh)	12.5
CdTe	1.60		0.1	0.4	
CdSe	1.84	16	0.13	\perp 0.45 \parallel 1.1	4.9
CdS	2.583	29		\perp 0.7 \parallel 2.5	2.8
ZnSe	2.820	19	0.15	0.8 (hh) 0.145 (lh)	3.8
AgBr	2.684 ^b	16			4.2
CuBr	3.077	108	0.25	1.4 (hh)	1.2
CuCl	3.395	190	0.4	2.4 (hh)	0.7

FIG. B.9: *Ordre de grandeur du rayon de Bohr d'exciton dans différents semiconducteurs (d'après Gaponenko [2]).*

que le troisième terme est son énergie cinétique de translation. C'est cette dernière qui est quantifiée sous l'action du potentiel de confinement $V(r)$:

$$E_{nml} = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{ml}^2}{2MR^2} \quad (\text{B.41})$$

L'état de l'exciton dans le nanocristal est déterminé par trois nombres quantiques n, l, m ($n > 0$), n décrivant toujours l'interaction coulombienne, alors que m et l décrivent l'état du centre de masse en présence du potentiel extérieur. On en déduit l'énergie du premier état excité ($n = 1, m = 1, l = 0$) :

$$E_{1S1s} = E_g - R_y^* \left(1 - \frac{\mu}{M} \left(\frac{\pi a_B}{R}\right)^2\right) \quad (\text{B.42})$$

Les effets de confinement quantique induisent donc une augmentation du gap effectif de $R_y^* \frac{\mu}{M} \left(\frac{\pi a_B}{R}\right)^2$. Notons que ce terme est faible devant R_y^* du fait que nous avons supposé $R \gg a_B$.

Confinement fort

Comme indiqué plus haut, on peut dans ce cas découpler le mouvement de l'électron et du trou. Par conséquent, il suffit de résoudre le problème de l'électron confiné dans un potentiel de symétrie sphérique carré infini. La fonction d'onde de l'électron s'écrit alors sous la forme :

$$\psi_{lmn}^e(r_e) = \phi_{lmn}^e(r_e) u_c(r_e) \quad (\text{B.43})$$

où $u_c(r_e)$ a la périodicité du réseau et la fonction enveloppe $\phi_{lmn}^e(r_e)$ prend la forme :

$$\phi_{lmn}^e(r) = B_{ln} j_l(\alpha_{ln}(r/R)) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{B.44})$$

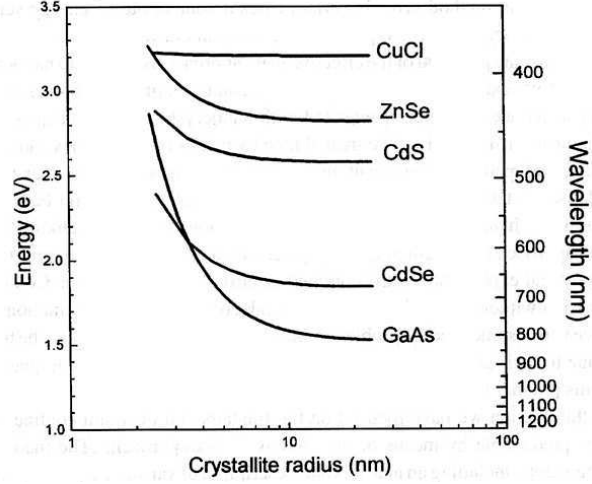


FIG. B.10: Variation du gap en fonction du rayon du nanocristal et de la nature du semiconducteur selon l'approximation de la masse effective. On observe que plus la masse réduite est faible, plus la plage de variation du gap est importante. (d'après Gaponenko [2])

où Y_l^m sont les harmoniques sphériques, $j_l(x)$ les fonction sphériques de Bessel d'ordre l , α_{ln} son n^{ieme} zéro, et B_{ln} un constante de normalisation. En prenant le zéro des énergies au sommet de la bande de valence, l'énergie associée à cette fonction d'onde est :

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \alpha_{nl}^2}{2m_e^* R^2} \quad (\text{B.45})$$

Une formule analogue s'applique dans le cas du confinement du trou et les niveaux permis ne sont plus répartis suivant un continuum mais plutôt suivant une échelle discrète, qui peut être indexée comme celle des niveaux atomiques : $1s$ pour $(n = 0, l = 1)$, $1p$ pour $(n = 1, l = 1)$, etc. . . . Par ailleurs, l'énergie du premier niveau excité s'écrit maintenant, avec $\alpha_{01} = \pi$:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (\text{B.46})$$

Ce calcul est certes très simple au regard de la réalité mais il a l'avantage d'être fait à partir des premiers principes et de donner une bonne estimation du décalage vers le bleu du gap du nanocristal semiconducteur. **Les paramètres importants qui déterminent la gamme d'énergie dans laquelle varie le gap du nanocristal sont la masse réduite de l'exciton μ et le rayon R du nanocristal (variation en $1/R^2$ (figure B.10)).**

B.3.2 Améliorations du modèle de masse effective

Ce modèle simple de la masse effective surestime l'importance du décalage du gap vers le bleu. Des prédictions plus fiables doivent tenir compte des effets de barrière finie de potentiel, de l'interaction Coulombienne entre le trou et l'électron, de la non parabolicité de la bande de conduction et de la dégénérescence des bandes de valence. Des modèles alternatifs, en partie empiriques, ont aussi été développés pour améliorer la prédiction. Les différentes

hypothèses de Efros et Efros [285], sur la forme du nanocristal, l'allure du potentiel confinant, la modélisation du semiconducteur sont discutées ici.

L'approximation d'une forme sphérique de nanocristaux n'est pas une correction importante des effets de confinement, comme l'on montré Efros et Rodina [286] en considérant des déviations ellipsoïdales de la forme sphérique.

Influence de l'environnement extérieur

L'influence du milieu environnant extérieur au nanocristal est primordiale, et c'est en particulier ce point qui motive les recherches sur les possibilités de "capping". En pratique, les nanocristaux sont toujours enfouis dans un milieu diélectrique de constante ϵ_2 , qui est d'habitude plus faible que celle du semiconducteur ϵ_1 . Si on prend l'exemple d'un nanocristal semiconducteur ($E_g \approx 1 - 3 \text{ eV}$) enfoui dans une matrice vitreuse ($gap \approx 5 - 6 \text{ eV}$), la hauteur du puits de potentiel vu par les porteurs n'est plus infinie mais de l'ordre de 2-5 eV c'est à dire proche des énergies de confinement en régime de confinement fort. Pratiquement, la fonction d'onde des porteurs pénètre dans la barrière de potentiel provoquant une diminution de l'énergie de confinement, constatée expérimentalement sur des agrégats de CdS de petite taille ($1 - 2 \text{ nm}$). Les effets de potentiel de barrière fini ont été évalués théoriquement par divers auteurs [287, 70, 288, 289]. Leurs résultats concernant le premier état excité ont confirmé la baisse de l'énergie cinétique par rapport au cas d'une barrière de hauteur infinie et l'influence croissante de la hauteur de la barrière avec la diminution de la taille. Par exemple, le calcul de Tran Thoai [288] pour un agrégat de rayon $R = 0,5a_B$ a montré que l'énergie du premier état excité diminue de $E_g + 35R_y^*$ pour une hauteur de barrière infinie à $E_g + 15R_y^*$ pour une hauteur de barrière de $40R_y^*$.

Par ailleurs, les différences de constantes diélectriques donnent lieu à des effets de polarisation : l'électron et le trou dans le nanocristal sont en interaction avec leurs charges images induites [290], ce qui se traduit par des termes d'énergie potentielle dans le hamiltonien (B.39) [291]. La solution de cet hamiltonien par une approche variationnelle montre peu de différence avec le calcul prenant en compte l'interaction Coulombienne entre le trou et l'électron (voir ci-dessous), non négligeable aux faibles tailles de nanocristaux. Par contre, les effets de polarisation sont importants dans le cas $\epsilon_1 \gg \epsilon_2, m_h^* \gg m_e^*, a_h < R < a_e$.

Enfin, en considérant conjointement les effets de barrière de potentiel de hauteur finie et ceux de polarisation, Banyai *et al.* [292] ont montré la possibilité d'auto-piégeage des porteurs. Une diminution du potentiel de confinement à rayon de nanocristal constant et une diminution du rayon d'un nanocristal à potentiel de confinement constant modifient l'état de la paire électron-trou d'un état de volume, où les deux porteurs sont localisés dans le nanocristal, à un état de piège en surface dans lequel la distribution radiale de charge est concentrée près de la surface. Cet effet de piégeage est plus important pour la particule la plus lourde, c'est à dire le trou. Ainsi, si un semiconducteur présente de fortes disparités entre les masses effectives du trou et de l'électron, on peut s'attendre à une séparation des charges conduisant à des moments dipolaires d'exciton exaltés. Ce dernier point est intéressant pour d'éventuelles applications d'optique non linéaire de ces matériaux.

Interaction Coulombienne en régime de confinement fort

Comme déjà suggéré plus haut, les effets d'interaction coulombienne, non pris en compte dans la première approche d'Efros (partie B.3.1) sont d'importance non négligeable dans le

régime de confinement fort [290, 293]. Prendre en compte le terme d'interaction Coulombienne dans le hamiltonien (B.39) ne permet plus de découpler le mouvement de l'électron et du trou. La résolution du problème se fait donc plutôt par méthode variationnelle et donne le résultat suivant pour l'énergie du premier état excité :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (\text{B.47})$$

où le terme proportionnel à $\frac{e^2}{\epsilon R}$ ajouté par rapport à (B.46) décrit l'interaction Coulombienne. Kayanuma [294] a été plus loin dans le cas des semiconducteurs à gap direct et donne pour l'énergie du premier état excité dans le régime de confinement fort :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0,248 R_y^* \quad (\text{B.48})$$

le dernier terme étant le résidu de l'interaction excitonique de l'électron et du trou, non négligeable quand la constante diélectrique du semiconducteur est faible. De manière générale on voit que l'énergie de l'exciton peut se décomposer comme :

$$E_{exc} = E_g + R_y^* \left(\frac{a_B}{R}\right)^2 (A_1 + A_2 \frac{R}{a_B} + A_3 \left(\frac{R}{a_B}\right)^2 + \dots) \quad (\text{B.49})$$

A_1 est donné par les racines de la fonction de Bessel, et des calculs numériques donnent $A_2 = -1,786$ et $A_3 = -0,248$ pour le premier état excité 1s1s, et $A_2 = -1,884$ pour le deuxième niveau excité 1p1p.

Un tel modèle donne un bon accord avec l'expérience dans le cas de CdS en régime de confinement fort.

Prise en compte de la structure de la bande de valence

Une dernière amélioration du modèle de la partie B.3.1 tient compte de la structure de la bande de valence : dans une grande partie des semiconducteurs, cette bande est six fois dégénérée en incluant le spin de l'électron, car provenant de l'hybridation d'orbitales p. Dans un semiconducteur massif, l'interaction spin-orbite lève partiellement cette dégénérescence, donnant naissance à une bande dégénérée quatre fois nommée $P_{3/2}$ et une autre dégénérée deux fois $P_{1/2}$ (les indices sont les valeurs du moment angulaire $J=L+S$). Toutes ces bandes sont paraboliques au voisinage du point Γ de la zone de Brillouin. Les bandes de trous légers et lourds sont dégénérées au point Γ alors que la troisième est rejetée à une énergie inférieure par le couplage spin orbite (Luttinger et Kohn [295]). En plus de la dégénérescence de la bande de valence, il faut aussi tenir compte de l'anisotropie des bandes au voisinage de leur extremum (la valeur de la masse effective dépend de la direction cristallographique). Ces deux remarques ont pour conséquence que l'expression de la fonction d'onde du trou n'est plus de la forme (B.44), mais comme un mélange de fonctions d'onde de symétries différentes (et donc ayant une énergie différente de celle donnée en (B.45)). L'existence d'un potentiel confinant provoque le couplage du moment angulaire atomique J et du moment angulaire L de la fonction enveloppe. Les niveaux d'énergie de trou sont fortement modifiés par la prise en compte de l'énergie cinétique des trous dans le hamiltonien de Luttinger [296, 297].

B.3.3 Calculs alternatifs

L'approximation de la masse effective est acceptable quand la fonction enveloppe varie lentement par rapport aux paramètres du réseau. C'est le cas pour le premier état excité

quand le rayon du nanocristal n'est pas trop petit ($R > 2 \text{ nm}$). Cette approximation est moins bonne pour les états excités plus haut en énergie, pour lesquels la fonction enveloppe possède une ou plusieurs surfaces nodales. L'approximation de la masse effective surestime généralement le décalage vers le bleu du seuil d'absorption, et de manière particulièrement importante dans le régime des petites tailles. Plusieurs manières de contourner ce problème ont été proposées et sont présentées très brièvement (revue plus complète par Yoffe [298] et plus récemment par Delerue [214]).

"Effective bond order model"

Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Einevoll [299]. Il utilise une combinaison de deux procédures : la bande de valence est traitée par un modèle de liaison forte, les paramètres d'interaction étant choisis de manière à ajuster la structure de bande expérimentale près du maximum. Par contre, la bande de conduction est traitée par l'approximation de la masse effective. Cette méthode a l'avantage d'inclure les effets de barrière de potentiel fini et l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Les niveaux d'énergie de l'exciton sont déterminés par méthode variationnelle. Cependant, de même que pour le modèle de la masse effective, cette approche surestime l'énergie de l'exciton.

Méthode des pseudo potentiels empiriques

Cette méthode dérive des calculs de structure de bande de semiconducteurs massifs donnant une bonne estimation du gap, des structures de bande et des énergies des états excités. Elle a été utilisée pour la première fois dans le cas des semiconducteurs CdS, GaAs, et GaP par Rama Krishna et Friesner [300, 301]. Ils ont calculé l'énergie de l'exciton en fonction de la taille, la forme, la structure cristalline et les paramètres de maille du semiconducteur. La méthode consiste à remplacer le champ cristallin vu par les électrons de valence par une combinaison linéaire de pseudo-potentiels atomiques. La nature empirique de la méthode vient de la procédure d'ajustement des paramètres des potentiels avec les données expérimentales. Cette méthode donne de très bon résultats, en particulier dans la gamme des très petites tailles, ce que l'on attribue au caractère empirique du calcul.

Calcul semi-empirique de liaisons fortes

De nombreux travaux ont relevé que les énergies des niveaux de basse énergie sont dans une région de la bande qui n'est plus parabolique [302, 303, 304]. On peut s'en rendre compte simplement avec la relation d'incertitude de Heisenberg. Dans un nanocristal, l'extension de la fonction d'onde est de l'ordre de R , donc le vecteur d'onde k est de l'ordre de π/R , et cette valeur doit être comparée à la taille de la zone de Brillouin, c'est à dire à l'amplitude du vecteur réseau réciproque $G = 2\pi/a$. Pour $k > 0,1G$ (i.e. $2R < 10a$) les énergies ne sont plus sur la partie parabolique de la bande. En principe, le problème est résolu en tenant compte de la relation de dispersion complète donnée par exemple par un calcul de structure de bande.

Dans cette méthode, on déterminera donc la relation de dispersion en utilisant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans le cas de la bande de valence, on utilisera plutôt une base d'orbitales hybridées du type sp^3 . Les paramètres d'interaction seront là encore déterminés par ajustement avec les structures de bande du semiconducteur massif, ce qui donne son caractère empirique à la méthode. La bande de conduction n'est pas adaptée à un tel traitement car les orbitales atomiques à l'origine de cette bande sont de caractère s et donc leur recouvrement est faible. On préférera un traitement de la bande de conduction

en développant la relation de dispersion à l'ordre 4 :

$$E_c(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \alpha k^4 \quad (\text{B.50})$$

ce qui est une bonne approximation dans une gamme intermédiaire de taille. En dessous de 2 nm, l'approximation de liaison forte donne de meilleurs résultats.

B.3.4 Spectroscopie optique de nanocristaux semiconducteurs

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés optiques linéaires des agrégats semiconducteurs (absorption et luminescence). Leur détermination est la première étape de l'étude des propriétés optiques intéressantes pour les applications : les agrégats SC voient par exemple leur absorption saturer lorsqu'ils sont soumis à de fortes puissances de pompe, et les temps typiques de rétablissement de l'absorption sont de l'ordre de 10 ps, ce qui en fait de bons candidats pour la réalisation de laser déclenché par gain. Par ailleurs, les agrégats SC sont de bons émetteurs, et permettent donc la réalisation de diodes luminescentes efficaces, et de lasers lorsqu'on les insère dans une cavité [305, 306].

Nous avons vu en partie B.1.2 que la constante diélectrique (B.7) déterminait les propriétés optiques des agrégats. On peut en déduire une expression du coefficient d'absorption par (B.9) :

$$\alpha(\omega) = C(\omega)f_i(1 - f_j) - C(\omega)f_j(1 - f_i) \quad (\text{B.51})$$

$$C(\omega) = pF^2 \sum_{i,j} \frac{\pi\omega e^2 |\langle i | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e} | j \rangle|^2}{cn_{op}\epsilon_0\Omega} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{ji}) \quad (\text{B.52})$$

où Ω est le volume du nanocristal, f_i la population du niveau $|i\rangle$ suivant Fermi Dirac, et \mathbf{e} la polarisation de l'onde incidente. Le premier terme de (B.51) correspond à une transition $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ (absorption) et le deuxième terme à une transition $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$, i.e. à une émission stimulée. Pour un semiconducteur sous faible excitation $f_i \gg f_j$, et l'absorption est bien le phénomène dominant.

Forme spectrale de l'absorption

Le spectre d'absorption issu de (B.51) est constitué de raies infiniment fines aux énergies de transition entre les niveaux (somme de fonctions de Dirac $\delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{ji})$). En pratique, chaque transition est élargie par plusieurs phénomènes :

- *élargissement intrinsèque de la raie dû aux couplages aléatoires du système électronique avec son environnement* (temps de décohérence τ dans la formule (B.7)). La raie adopte alors une forme lorentzienne dont la largeur est proportionnelle à τ .
- *élargissement intrinsèque due au couplage électron-phonon* qui modifie la forme de l'absorption de manière plus spécifique.
- *élargissement inhomogène* du fait que l'on regarde non pas un agrégat unique mais une population d'agrégats dans un verre (distribution de taille, de forme, de structure cristalline...).

Le phénomène dominant dans les échantillons réels est l'élargissement inhomogène dû à la distribution de taille des agrégats. Ainsi, chaque transition est élargie et le spectre d'absorption au-dessus du gap présente une série de points d'inflexion plutôt qu'une série de maxima. Une grande partie des efforts de synthèse consiste donc à maîtriser la distribution de taille.

Force d'oscillateur

L'intensité des pics d'absorption est déterminée par les éléments de matrice de l'opérateur moment $\langle i|\mathbf{p.e}|j\rangle = im_0\omega_{ji}\langle i|\mathbf{r.e}|j\rangle$, que l'on écrit plus classiquement sous la forme d'une force d'oscillateur :

$$_{ij} = \frac{2|\langle i|\mathbf{p.e}|j\rangle|^2}{m_0\hbar\omega_{ji}} \quad (\text{B.53})$$

Un des intérêts des agrégats semiconducteurs (à côté de celui de pouvoir régler la position du gap par le contrôle de la taille) est de concentrer la force d'oscillateur dans un nombre fini de transitions. L'élément de matrice du premier état excité de l'exciton est donné de manière générale par :

$$|\langle i|\mathbf{p.e}|j\rangle|^2 = |\langle v|\mathbf{p.e}|c\rangle|^2 \int F(r, r) dr^2 \quad (\text{B.54})$$

Pour un volume V de semiconducteur, cet élément de matrice vaut :

$$|\langle i|\mathbf{p.e}|j\rangle|^2 = |\langle v|\mathbf{p.e}|c\rangle|^2 \frac{V}{\pi a_B} \quad (\text{B.55})$$

pour l'exciton dans le solide massif alors qu'il est de :

$$|\langle i|\mathbf{p.e}|j\rangle|^2 = |\langle v|\mathbf{p.e}|c\rangle|^2 \quad (\text{B.56})$$

pour un exciton en régime de confinement fort. Le rapport entre les forces d'oscillateur sera donc de [307] :

$$\frac{f_{0D}}{f_{3D}} = \frac{3}{4} \left(\frac{a_B}{R} \right) \quad (\text{B.57})$$

Règle de sélection

Pour des raisons de symétrie, toutes les transitions entre les niveaux discrets ne sont pas permises. Considérons le modèle le plus simple de structure électronique d'un agrégat semiconducteur en régime de confinement fort décrit en partie B.1.1, l'électron excité à partir de son état fondamental est confiné dans une sphère de rayon R où le potentiel est nul, ce dernier étant infini sur la barrière. Dans ce cas les états propres ont leur fonction d'onde donnée par (B.3), (B.4) et leur énergie par (B.5). L'élément de matrice s'écrit :

$$\langle \psi_{nlm}|\mathbf{p.e}|\psi_{n'l'm'}\rangle \approx \langle u_c|\mathbf{p.e}|u_v\rangle \langle \psi_{nlm}|\psi_{n'l'm'}\rangle = \langle u_c|\mathbf{p.e}|u_v\rangle \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{B.58})$$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Ainsi les transitions sont permises lorsque les nombres quantiques de l'état de l'électron et du trou sont égaux.

Ces règles de sélection sont largement modifiées si on tient compte des modifications de la structure électronique induite par les termes d'interactions supplémentaires tels que

le spin orbite. Le spin orbite est très important dans le cas des semiconducteurs III-V et II-VI car il lève la dégénérescence de bande de valence et donne naissance à une bande de trous lourds et de trous légers. Les fonctions d'onde sont alors des combinaisons linéaires d'orbitales de symétrie différentes. Par conséquent, les règles de sélection sont modifiées de manière importante, et des pics d'absorption supplémentaires sont observés [308].

De nombreux autres effets peuvent être pris en compte : l'approximation d'une particule sphérique, l'anisotropie de bande, la non parabolicité de la bande de conduction, les effets de potentiel de confinement fini, les effets de polarisation, d'interaction d'échange entre l'électron et le trou... avec des effets variables sur l'énergie de confinement et la structure fine des excitations du nanocristal.

Un exemple caractéristique de spectre d'absorption optique est donné en figure 8.2 dans le cas d'agrégats de *PbS* dans une matrice de verre. La figure montre aussi les transitions permises telles que calculées dans la référence [209]. Le calcul prend en compte les effets de couplage spin-orbite, avec pour conséquence de nombreuses transitions permises au-dessus du gap. Du fait de l'élargissement inhomogène des transitions, seule la première transition est bien résolue spectralement.

Annexe C

Accélérateur d'ions

C.1 Implanter IRMA

IRMA (figure C.1) est un implanter moyenne énergie d'ions positifs [309]. Il a été mis en service en 1978 et il est capable de produire la majorité des éléments de la classification périodique (environ 80) sous des charges différentes et des tensions d'accélération de 5 à 180kV.

La source d'ions est de type Bernas-Nier : les éléments à ioniser sont introduit sous la forme de gaz ou de vapeur (corps pur ou composé) qui est ionisé par les électrons issu de la décharge d'un filament en tungstène. Par exemple, dans ce travail des faisceaux de *Pb*, *S* et *Ag* ont été extraits. les précurseurs de ces différents ions sont respectivement du *Pb* métallique chauffé dans un creuset, du gaz *SF₆*, et du *AgCl*.

Les ions positifs créés sont d'abord accélérés sous une tension allant de 5 à 30 *kV* pour être ensuite triés en rapport $\frac{masse}{charge}$ par un aimant. Les ions sélectionnés subissent ensuite une deuxième accélération (0 – 150 *kV*) qui leur permet d'atteindre leur énergie finale, dans la gamme 5 – 540 *keV* suivant leur charge.

Le faisceau d'ion est ensuite focalisé à l'aide d'une triplet de lentilles électrostatiques, puis balayé en X-Y sur la cible par un système de plaques électrostatiques. La mesure de la fluence implantée se fait à l'aide d'un intégrateur de courant branché directement sur le porte objet.

C.2 L'accélérateur d'ions ARAMIS

ARAMIS (figure C.2) est un accélérateur d'ions haute énergie de type tandem ayant une tension nominale de 2 *MV* [310, 311, 312]. Il peut fonctionner soit en mode tandem soit en mode Van de Graaf.

mode Van de Graaf dans ce mode, on utilise une source d'ions positifs située dans l'étage haute tension (appelé terminal) de l'accélérateur. La source est de type Penning : les éléments sont introduits sous forme gazeuse et ionisés dans un plasma d'électrons très énergétiques. L'avantage d'une telle source par rapport à une source de type Bernas Nier est sa durée de vie plus importante. En contrepartie, la dispersion en énergie des ions produits est plus grande. En pratique, cette source est utilisée pour la production de *He⁺* et *He²⁺* mais aussi d'azote et d'hydrogène.

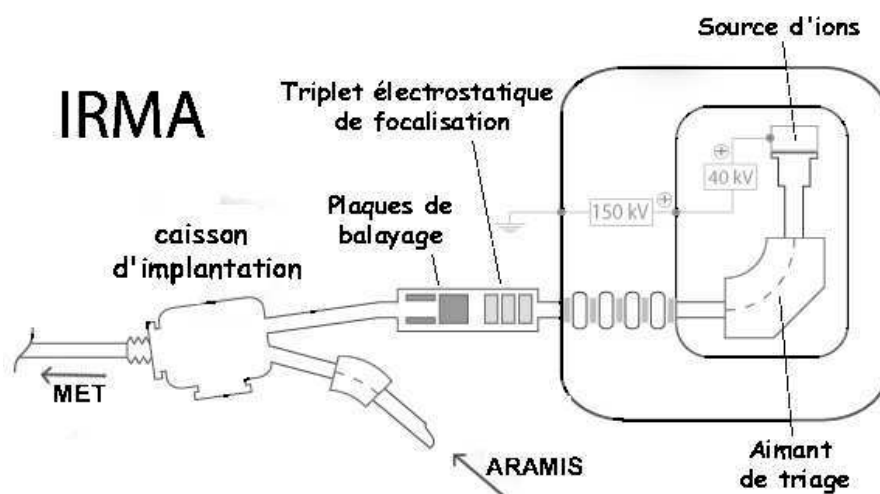


FIG. C.1: Schéma de l'accélérateur IRMA

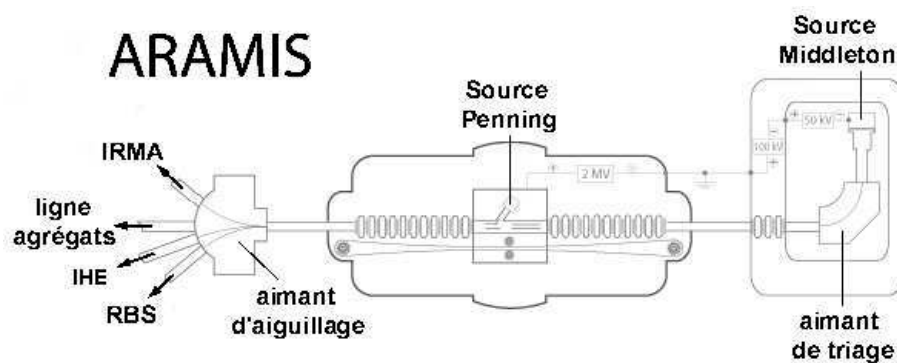


FIG. C.2: Schéma de l'accélérateur ARAMIS. IHE : implantation haute énergie.

mode Tandem Dans ce mode, on tire avantage deux fois de la tension accélératrice en pratiquant un épluchage de charges dans le terminal. Il est pour cela nécessaire de produire des ions négatifs. On utilise une source de type Middleton dans laquelle une cathode contenant les éléments à pulvériser est bombardée par des ions Césium. Une large gamme d'éléments peut être produite par cette méthode, notamment ceux ayant une affinité électronique importante. Après extraction de la source, les ions négatifs sont accélérés par une tension de 20 à 50 keV , puis triés en masse. Un second étage d'accélération (0 – 100 kV) permet de régler la focalisation du faisceau au centre de la terminal. A cet endroit, les ions négatifs passent dans ce que l'on appelle le tube éplucheur : une faible pression d'azote est maintenue localement dans cette zone, permettant l'épluchage des ions négatifs incidents. Ces derniers acquièrent alors une charge positive et peuvent donc être accélérés à nouveau par l'étage haute tension (2 MV).

Dans les deux modes de fonctionnement, le faisceau d'ions positifs issus de l'accélérateur est focalisé par un triplet quadrupolaire, et centré à l'aide de plaques électrostatiques. Enfin, les ions subissent un dernier tri en masse par un aimant, qui les envoie par ailleurs dans une des lignes (caractérisation, implantation, liaison IRMA).

Annexe D

Microscopie Électronique en Transmission

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) utilise un faisceau cohérent d'électrons pour obtenir des informations structurales sur l'échantillon traversé. L'interaction électron-matière étant forte, elle nécessite la préparation d'échantillons de moins de 100 nm d'épaisseur (ce qui est faible par rapport aux autres types de rayonnement d'analyse comme les rayons X ou les neutrons thermiques).

L'interaction des électrons avec la matière est soit élastique soit inélastique. Ces différentes interactions sont autant de manière différentes d'utiliser un MET :

- La *diffusion élastique* des électrons par le potentiel électronique des atomes, qui donne des informations sur la structure de l'échantillon observé (matériau amorphe ou cristallin). Elle est observée en imagerie conventionnelle (champ clair, champ sombre, diffraction par sélection d'aire, ...) et en haute résolution (METHR).
- Par ailleurs, les électrons subissent aussi des *diffusions inélastiques*, conduisant à des pertes d'énergie (de l'eV à quelques keV) des électrons transmis. La mesure de ces pertes d'énergie combinée à leur cartographie est le travail de la spectroscopie des pertes d'énergies électroniques. Ces transferts d'énergie provoquent indirectement l'éjection d'électrons secondaires, la formation d'électrons Auger ainsi que l'émission de photons X par désexcitation, dont on peut aussi faire les spectroscopies. Ces expériences donnent généralement des informations sur la nature chimique du matériau étudié, à des échelles atteignant le nanomètre.

D.1 Formation de l'image en MET

Un MET fonctionne selon le même principe qu'un microscope optique, à ceci près qu'il utilise des électrons et pas des photons, et que l'on peut ajuster la distance focale des lentilles électromagnétiques.

Les électrons ayant interagi avec l'échantillon sont collectés par la lentille objectif : le diagramme de diffraction se situe dans le plan focal objectif, et l'image dans le plan image objectif. Un couple de lentilles permet ensuite de projeter l'une ou l'autre image sur l'écran ou le détecteur (figure D.1).

Dans ce travail, nous observons des échantillons de verre - zone amorphe désordonnée à

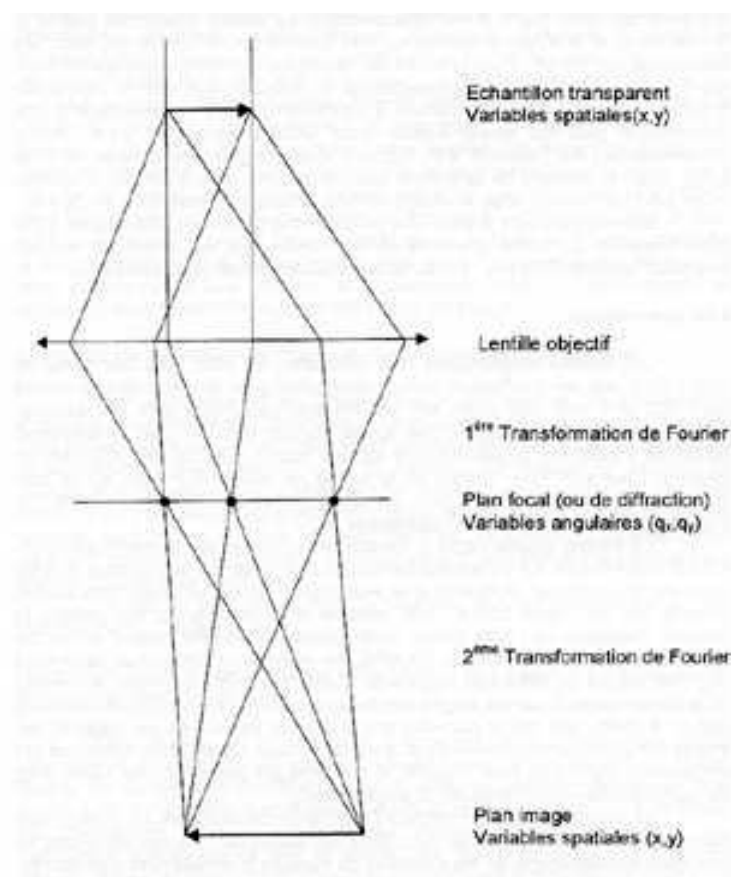


FIG. D.1: *Schéma de principe d'un MET.*

longues distances et partiellement ordonnées à courtes distances (partie 2.1) - contenant des précipités cristallins. Les électrons diffusés élastiquement proviennent donc de deux régions de nature structurale très différente et qui donnent donc des diagrammes de diffraction distincts.

Dans le plan focal de l'objectif, la diffusion élastique par un matériau amorphe donne un fonds continu (dû au désordre à longue distance), auquel s'ajoute quelques anneaux diffus près du centre du diagramme (ordre à courte distance). Par contre, la diffusion des électrons sur les plans réticulaires des nanocristaux donne naissance à des faisceaux diffractés caractéristiques de leur structure cristallographique. Le faisceau d'électron sortant de la source peut être considéré comme une onde plane $\psi(\mathbf{r}) = \exp 2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}$ dont l'interaction avec le potentiel cristallin d'un nanocristal donne une onde qui est la combinaison linéaire du faisceau transmis et des faisceaux diffractés aux vecteurs \mathbf{g} du réseau réciproque (ondes de Bloch) :

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} u_{\mathbf{g}}(z) \exp i\phi_{\mathbf{g}}(z) \exp 2\pi i(\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r} \quad (\text{D.1})$$

Le diagramme de diffraction de l'échantillon n'est autre que le module de la transformée de Fourier (TF) de cette équation. *Dans le plan image de l'objectif*, l'amorphe est donc sous forme d'un fonds continu avec des variations d'intensités dont la taille moyenne est liée à l'ordre à courte distance. Il existe plusieurs manières de faire ressortir les nanocristaux de ce fonds continu (formation de contraste).

D.1.1 Problème de contraste

Le rôle de la lentille objectif est de transférer la fonction d'onde de sortie de l'échantillon jusqu'au plan image. Ce transfert s'accompagne de fortes modifications des faisceaux diffractés (amplitude $u_{\mathbf{g}}(z)$ et/ou phase $\phi_{\mathbf{g}}(z)$) contrôlables par l'opérateur, ou bien au contraire déterminées par les limites de l'appareil. Selon la théorie d'Abbe, on peut en première approximation considérer que la TF de la fonction d'onde dans le plan focal est le produit de la TF de la fonction d'onde juste après l'échantillon $\psi_s(\mathbf{k})$ par la fonction de transfert de l'appareil $H(\mathbf{k}) = A(\mathbf{k}) \exp i\phi(\mathbf{k})$.

Une première manière de contraster les nanocristaux est de manipuler l'amplitude des faisceaux diffractés (*contraste d'amplitude*). Cela revient à modifier sciemment $A(\mathbf{k})$ dans la fonction de transfert d'appareil. Par exemple, on peut :

- Sélectionner uniquement le faisceau transmis à l'aide d'un diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif¹. C'est une imagerie dite en *champ clair* où les agrégats apparaîtront plus sombre que le fonds amorphe.
- Sélectionner uniquement un des faisceau diffracté, toujours à l'aide d'un diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif. C'est une imagerie dite en *champ sombre* où les agrégats apparaîtront cette fois-ci plus clair que le fonds amorphe.

Si les diaphragmes sont assez grands pour faire passer à la fois le faisceau transmis et au moins un faisceaux diffractés, alors le contraste est le résultat de l'interférence entre ces

¹La contribution du diaphragme à l'amplitude $A(\mathbf{k})$ de la fonction de transfert s'écrit par exemple ici :

$$\begin{aligned} A_{\text{diaph}}(\mathbf{k}) &= 1 \quad (|\mathbf{k}| < k_0) \\ &= 0 \quad (|\mathbf{k}| > k_0) \end{aligned}$$

avec \mathbf{k}_0 plus petit que tous vecteurs d'onde des faisceaux diffractés.

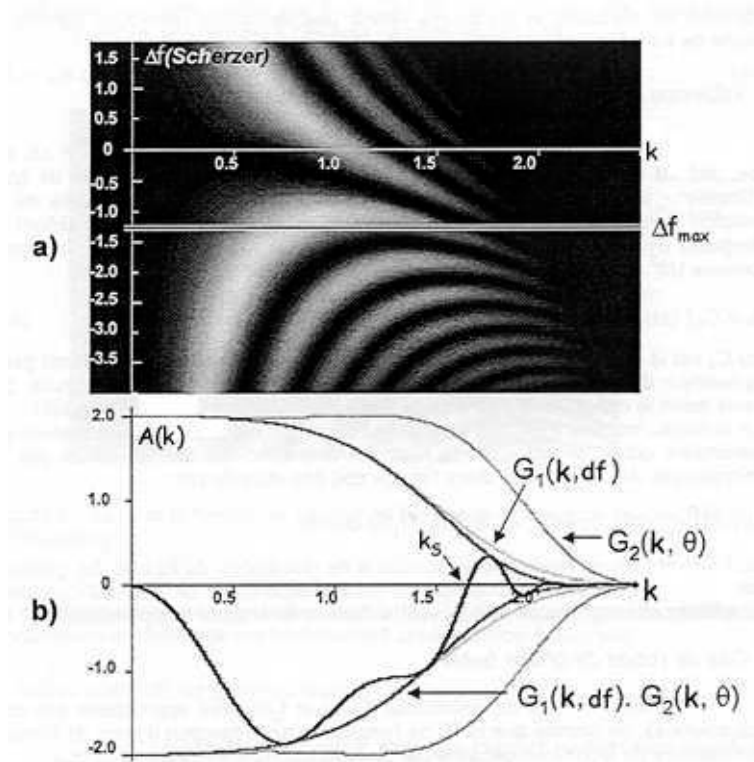


FIG. D.2: Exemple de calcul de la fonction de résolution pour un MET sous 200kV, avec $C_s = 0.5 \text{ mm}$. En (a) le facteur de transmission des fréquences spatiales est tracé en fonction de k et de la défocalisation. Pour la défocalisation de Scherzer Δf_{max} , on maximise l'intervalle de k sur lequel le facteur de transmission est non nul. En (b), section du graphe en (a) à la défocalisation de Scherzer, montrant l'influence des instabilités du microscope sous la forme de fonction d'atténuations G_1 et G_2 .

faisceaux. Ici la différence de phase entre les faisceaux qui interfèrent détermine en grande partie le contraste (*contraste de phase*). Lorsqu'un nanocrystal est en position telle que le faisceau d'électrons peut être diffracté sur un des plans réticulaires, on observe dans le plan image un réseau de franges dont la période donne la distance interréticulaire, pourvu que la résolution soit suffisante.

D.1.2 Problème de résolution

Cette dernière est fortement dépendante de facteurs tels que les aberrations de l'optique magnétique, l'écart à la mise au point de l'échantillon, ainsi que la dispersion en énergie du faisceau d'électron incident et d'autres instabilités. C'est généralement avec des microscopes spécifiques dits de haute résolution que l'on a la résolution suffisante pour observer des franges.

En MET haute résolution, on observe des objets d'épaisseur faible, pour lesquels l'inten-

sité de l'image projetée sur l'écran est proportionnelle à $\sin \phi(\mathbf{k})$ (objets de phase faible). En particulier, la phase de la fonction de transfert de la lentille objectif s'écrit :

$$\phi_{Obj}(\mathbf{k}) = -2\pi \left(\frac{\Delta f \lambda}{2} k^2 + \frac{C_s \lambda^3}{4} k^4 \right) \quad (\text{D.2})$$

C_s est un paramètre fixe dépendant de la qualité du microscope, λ la longueur d'onde des électrons, et Δf la défocalisation (paramètre ajustable) par rapport à la mise au point. À défocalisation donnée, $\sin \phi_{Obj}(\mathbf{k})$ est une fonction oscillante de k , s'annulant en $k = 0$ (caractéristique d'une image de phase). **On peut maximiser la position du premier zéro à $k \neq 0$ pour la valeur de la défocalisation dite de Scherzer $(-1, 2\sqrt{C_s \lambda})$. Pour cette défocalisation, on maximise l'intervalle des k où l'observation des faisceaux diffractés est possible. Cela donne une première limite de résolution $d_s = 0,65(C_s \lambda^3)^{1/4}$.**

Si on ne tient pas compte des autres limitations du microscope, le terme en $\sin \phi_{Obj}(\mathbf{k})$ continue d'osciller entre -1 et 1 pour $k \rightarrow \infty$. En réalité, la non-monochromaticité de la source d'électron, les variations de la tension d'accélération, et du courant de la lentille objectif rajoutent des termes supplémentaires à la fonction de transfert en altérant la défocalisation $\Delta f \pm \delta f$. En conséquence, la phase (D.2) est multipliée par une fonction enveloppe décroissante qui atténue fortement tous les vecteurs d'onde supérieurs à \mathbf{k}_i , dépendant des fluctuations caractéristiques ci-dessus et des aberrations chromatiques du microscope. **Ceci constitue une seconde limite à la résolution du microscope appelée limite d'information du microscope : $d_i = |\mathbf{k}_i| \approx \sqrt{0,5\pi\delta f\lambda}$. Cette dernière est plus faible que la limite Scherzer de résolution, et permet dans notre travail l'observation de distances interréticulaires inférieures à 2Å.**

D.2 Protocoles de préparation des coupes transverses MET

D.2.1 Protocole pour la silice pure

1ère Découpe de l'échantillon On utilise une scie circulaire (lame métallique de 200 microns d'épaisseur) pour la première découpe, la vitesse de découpe est lente, entre 5 et 6 tr/min. D'abord coller l'échantillon sur la face intéressante (par exemple la face implantée) à l'aide de la colle cristal. Ne pas oublier de marquer la face pas intéressante avec un diamant, ceci au milieu de la découpe de manière à éviter les confusions en cas de détachement accidentel de l'allumette. Enlever la chute de découpe et trancher l'allumette résultante (dimension $5 \times 1 \times 1$) perpendiculairement à sa longueur et à peu près au milieu (2,5 mm). Laver l'échantillon à l'acétone.

Collage de deux " allumettes " À faire sur une lame de microscope très propre (nettoyage acétone + essuyage sopalin). Préparer tout d'abord une colle époxy dite G1 (résine plus durcisseur brun), ne pas mettre trop de durcisseur sinon la colle n'est plus efficace : 1 volume de durcisseur, 10 volumes de résine. Ensuite préparer avec beaucoup de soin l'état de surface des deux lames à coller (de dimension $1*1*2,5$ mm) : s'aider d'un peu de chiffon de papier propre ne pluchant pas imbibé d'acétone, il faut que sous binoculaire l'état de surface ne présente aucune trace de graisse, de colle ou de poussière. En pratique, plus l'épaisseur de colle est faible plus la zone observable en MET a de chances d'être grande. Avec un cure-dent, mettre de la colle sur une des allumettes puis mettre la deuxième lame sur la première en veillant à leur bon alignement respectif. Si la quantité de colle est assez faible on peut voir des franges

d'égales épaisseur en lumière blanche, ce qui est signe d'un bon collage. Mettre sous presse en vérifiant toujours que l'une des lames ne se décale pas par rapport à l'autre. Déposer des témoins de colle pour pouvoir surveiller la bonne prise de la colle (si au bout de 5 minutes le témoin n'a pas viré au rouge foncé, interrompre le chauffage, mettre rapidement des échantillons dans l'acétone et recommencer l'opération de collage). Si le témoin vire, attendre environ 15 minutes le séchage complet de la colle à une température de l'ordre de 150 °C.

Polissage de la première face L'objectif de cette étape est d'aplanir la surface appelée à être collée sur la rondelle support en cuivre, et de soigner sur cette face l'état de l'interface entre les deux morceaux de la coupe transverse. On utilise pour cela un tripode. S'assurer tout d'abord de la planéité du support, par exemple en le posant sur une surface plane. Coller l'échantillon à l'aide de la colle cristal, l'interface étant perpendiculaire à la direction d'attaque. Partir du papier 15mm jusqu'au 3mm pour le polissage avec perte de matière importante. La finition de l'état de surface (peu de rayures visibles, interface du sandwich sans éclats, voire invisible dans les bons cas) est réalisée par un polissage 1mm/qq minutes et 0,1mm/qq minutes.

Collage sur une grille de Cuivre Sous binoculaire, mettre de la colle G1 sur la grille de Cuivre à l'aide d'un cure dent. Ne pas mettre trop de colle sinon l'échantillon glisse trop facilement lorsqu'on le presse et surtout on risque de faire déborder la colle de la grille et donc de coller la grille et l'échantillon sur le support de collage. Coller l'échantillon par sa face préalablement polie, sur la face non polie de la rondelle de Cuivre. Même procédure de collage que précédemment sur une lame de microscope avec un témoin pendant une quinzaine de minutes. D'expérience, il n'est pas nécessaire d'appuyer avec une presse.

Polissage de la deuxième face Coller l'échantillon à la colle cristal coté grille de cuivre sur le tripode. Faire attention à éviter les bulles d'air sous le verre, car elles sont des points de fragilité mécanique. Le polissage s'effectue avec les mêmes finesse de grains que pour la première face et on contrôle de manière attentive la diminution de l'épaisseur de la lame au microscope. En arrivant aux alentours de 80 μm , il vaut mieux arrêter le 15 μm sous peine de casser l'échantillon (surtout si celui-ci est mal collé). L'épaisseur finale à atteindre est de 15 μm (moins épais, l'échantillon se déforme lorsqu'on le décolle ou bien sous PIPS, plus épais on augmente le temps de polissage ionique). Le polissage terminé, on récupère l'échantillon et on le nettoie dans l'acétone.

Polissage final au PIPS Placer l'échantillon entre les deux pinces du porte échantillon en veillant à ce que l'interface soit centrée sur le centre du trou situé au milieu du porte échantillon. Régler le PIPS : ouvrir la bouteille d'Argon. Régler les paramètres du faisceau d'ion à vide (tension d'accélération de 3,7 keV, inclinaison des faisceaux de 9° pour l'inférieur et 7° pour le supérieur), régler la minuterie (typiquement 30 min pour 15 μm), puis mettre l'échantillon et lancer l'érosion. On peut contrôler l'avancement en lumière quasi monochromatique par les franges d'égale épaisseur, puis en lumière blanche lorsque le percement du trou est proche.

D.2.2 Protocole pour les silicates

Quelques points sont à modifier si on désire préparer des échantillons de verre à base silicate. Ces verres ont des propriétés mécaniques différentes si bien que :

- *Lors du polissage mécanique* par tripode, on atteint un état de surface très satisfaisant avec des papiers de plus gros grain que pour la silice (verre mécaniquement moins

fragile?)

- *Lors du polissage ionique*, l'utilisation d'ions Ar de trop grande énergie provoque des déformations plastique de l'échantillon lorsque celui-ci est près du percement.

Le polissage ionique devant donc se faire à plus faible énergie, le taux d'érosion est très faible. On ne peut donc pas partir d'un échantillon de $15\ \mu m$ d'épaisseur, sous peine de passer des heures à percer le trou. Il faut donc continuer le polissage mécanique de l'échantillon. Or on ne peut pas descendre en polissage tripode en dessous de $10\ \mu m$ d'épaisseur car cela fragilise énormément la lame (sauf à faire un biseau en pure tripode, ce qui est aussi un étape longue et délicate). La procédure adoptée est donc la suivante :

les premières étapes découpe - collage - polissage 1ère face - collage sur rondelle de cuivre ne sont pas modifiées

Le polissage de la deuxième face se fait d'abord à la tripode jusqu'à une épaisseur de l'ordre de $40\ \mu m$ jusqu'à avoir un état de surface correct (mais pas nécessairement parfait). On utilise ensuite un Dimpler pour creuser une cuvette au niveau de l'interface (grains de diamant $2 - 6\ \mu m$, vitesse de rotation importante). Le contrôle de l'érosion se fait sous binoculaire, la mise au point sur la face inférieure se faisant à l'aide de la lumière diffusée par les poussières piégées dans la colle cristal. En plus d'atteindre des épaisseurs faibles au fond de la cuvette, cette méthode permet de centrer de manière fiable le trou après PIPS sur l'interface.

Polissage ionique final (avec PIPS) énergie proche de $2\ keV$, on règle le courant de manière à éviter toute déformation de l'échantillon sous faisceau.

Annexe E

Analyse des surfaces par faisceaux d'ions

E.1 Principe du SIMS

Un faisceau d'ions (dits primaires) est focalisé sur une petite portion de la surface de l'échantillon à analyser (typiquement $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$). L'énergie des ions primaires (Cs^+ O^{2-}) est de l'ordre de $1 - 20\ \text{keV}$: la cascade de collisions que ces ions provoquent dans les premiers nanomètres du matériau cible induit l'éjection d'espèces ionisées (ions secondaires) dont la nature et la quantité sont liés (indirectement !) à la composition du matériau initial. Ces ions secondaires sont extraits par un champ électrique et séparés par un champ magnétique avant de frapper un détecteur. Sous l'action des ions primaires, l'échantillon est donc progressivement érodé (figure E.1).

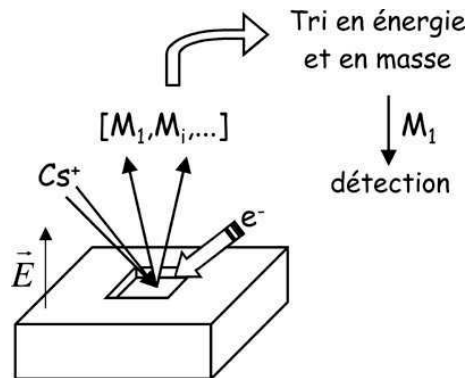


FIG. E.1: *Principe de l'analyse ionique par SIMS.*

Les ions secondaires émis par l'échantillon passent à travers une *optique de transfert* dont le but est de grandir l'image de la zone érodée, puis à travers un *secteur électrostatique* après lequel les ions secondaires sont dispersés suivant leur énergie, puis enfin à travers un *secteur magnétique* qui permet de refocaliser en énergie et de disperser en masse avant le détecteur. Des fentes de largeur réglable situées après chacun des deux secteurs permettent d'ajuster les résolutions en énergie et en masse.

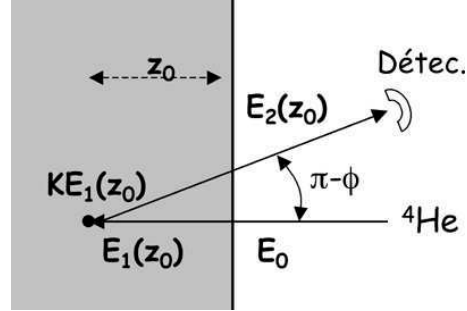


FIG. E.2: Schéma de principe de la RBS. E_0 est l'énergie de la particule α incidente. Après avoir traversé une épaisseur z_0 de matériau, elle interagit avec l'élément à analyser pour être déviée vers la détecteur.

Le SIMS procède à une analyse chimique de l'échantillon soit en formant une image de la surface analysée (résolution spatiale de $1\ \mu\text{m}$, non utilisé dans ce travail) soit en mesurant un profil de concentration (résolution en profondeur de quelques nanomètres). La résolution en masse peut atteindre $M/\Delta M \approx 10^4$ et la sensibilité en concentration est couramment de l'ordre du ppm (voire du ppb dans certain cas).

E.2 Eléments de RBS

Le principe de cette technique d'analyse de couches minces est d'envoyer un faisceau d'ion d'énergie connue (M_1 , E_0) sur la cible à analyser, et de détecter les ions rétrodiffusés dans une direction donnée en fonction de leur énergie (figure E.2). Dans le cas présent, nous avons utilisé des ^4He de $1,2\ \text{MeV}$. La déviation entre le faisceau incident et le rétrodiffusé est de $\phi = 165^\circ$.

Considérons un atome de masse M_2 en surface de l'échantillon. La cinématique de l'interaction (partie 3.1.1) prédit que l'énergie de l'ion incident rétrodiffusé par cet atome sera $E_r = KE_0$, où le facteur cinématique K est donné par :

$$K = \left(\frac{M_1 \cos \phi + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (\text{E.1})$$

Le tableau E.1 montre les facteurs cinématiques pour les différents éléments étudiés par RBS dans ce travail.

	<i>Si</i>	<i>O</i>	<i>Pb</i>	<i>Al</i>	<i>Bi</i>	<i>Au</i>
$K(165^\circ)$	0,5688	0.3659	0,9268	0,5556	0,928	0,9232

TAB. E.1: Facteurs cinématiques pour un ^4He incident et rétrodiffusé à 165° . La partie droite du tableau comporte les éléments utilisés pour l'étalonnage de la relation canal-perte d'énergie.

On vérifie que la perte d'énergie lors du choc est de plus en plus faible (K proche de 1) à mesure que la masse M_2 est grande (car $M_2 \gg M_1 = M_{\text{He}}$). Ainsi

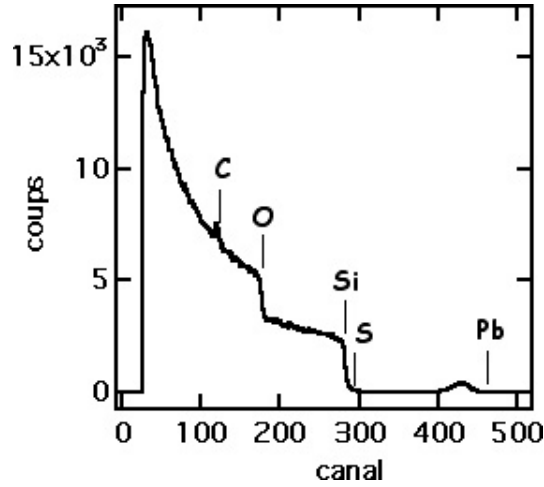


FIG. E.3: *Exemple de spectre RBS d'une silice pure implantée Pb (480 keV, 10^{15} cm^{-2}). C'est un spectre brut donnant le nombre de coups détecté en fonction de leur énergie échantillonnée sur 512 canaux (le canal d'indice 512 correspond à une perte d'énergie nulle). Les ^4He sont d'énergie 1,2 MeV, pour une dose totale de $10 \mu\text{C}$.*

le signal du Pb implanté sera correctement séparé de celui de la matrice environnante SiO_2 (figure E.3). Dans cette figure, les différents seuils de détection des éléments d'intérêt dans ce travail sont visualisés par un trait vertical (voir tableau E.1). On remarque à ce propos un pic de carbone, car les échantillons - isolants - ont été carbonés pour faciliter l'écoulement des charges. Le signal observé en dessous du seuil de Si (resp. de O) correspond à des interactions avec des atomes de Si (resp. O) dans la profondeur du matériau. Il est croissant à cause de l'augmentation de la section efficace due à la diminution de l'énergie de l' α (voir ci-dessous).

E.2.1 Dosage

La dynamique de l'interaction ^4He -atome cible va déterminer la section efficace d'interaction σ et donc l'intensité du signal rétrodiffusé A (en incidence normale) :

$$A = \sigma Q \Omega N \quad (\text{E.2})$$

avec Q la dose d'ion ^4He incident, Ω l'angle solide détection et N la densité surfacique d'atomes cibles. Dans le cas de ^4He incidents de 1,2 MeV, la section efficace d'interaction est proche de celle donnée par Rutherford (d'où le nom de la méthode) ¹. En première approximation, on voit par la formule (3.14) que la section efficace varie comme Z_2^2 (i.e. à peu près comme M_2^2) : **plus un élément est lourd, plus sa détection par RBS est sensible. on atteint typiquement un niveau de détection de l'ordre de 10^{-4} at\% pour le Pb, et au contraire de l'ordre de 10^{-2} at\% pour les éléments très légers.** Ceci explique la difficulté à observer le soufre et le sélénium aux concentrations utilisées dans ce travail ($< 10^{-3} \text{ at\%}$).

¹En réalité, on est déjà dans un régime où la charge des deux noyaux est partiellement écrantée par les électrons de valence.

Afin de quantifier la quantité de Pb dans nos échantillons, une référence de Bismuth implantée à une fluence de $1,06 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ a été utilisée. La fluence de Pb dans nos échantillons est déduite à l'aide de la formule (E.2) appliquée au Pb et au Bi :

$$N_{Pb} = N_{Bi} \frac{\sigma_{Bi} Q_{Bi}}{\sigma_{Pb} Q_{Pb}} \frac{A_{Pb}}{A_{Bi}} \quad (\text{E.3})$$

On voit que l'angle solide du détecteur disparaît. **En première approximation $\frac{\sigma_{Bi}}{\sigma_{Pb}} \approx \frac{Z_{Bi}^2}{Z_{Pb}^2}$, il suffit de mesurer le rapport entre les fluences du faisceau d'analyse Q_i (pas nécessaire de les connaître en valeur absolue) et le rapport de l'intégrale du nombre de coups pour quantifier le Pb dans nos échantillons. La précision de cette détermination est de l'ordre de quelques pourcents.**

E.2.2 Étalonnage perte d'énergie-profondeur dans le cas du Pb dans la silice pure

Dans la partie précédente, nous avons considéré un ion cible à la surface de l'échantillon à observer. En pratique, ceux-ci peuvent être enfouis dans le matériau. Dans ce cas, le 4He incident perd une certaine partie de son énergie dans le matériau avant d'interagir avec l'ion cible². De même après interaction, le 4He rétrodiffusé perd une partie de son énergie le long de son parcours vers la surface du matériau. **Par conséquent, les 4He seront détectés à des énergies d'autant plus faibles qu'ils auront interagit avec des atomes cibles de plus en plus profonds. La détermination de la conversion perte d'énergie-profondeur permet de tracer les profils de concentration d'éléments en fonction de la profondeur.**

En notant z_0 la profondeur de l'atome cible, $E_1(z_0)$ l'énergie de l'ion d'analyse 4He d'énergie initiale E_0 à la profondeur d'analyse z_0 , et $E_2(z_0)$ l'énergie de sortie de l'ion d'analyse, la perte d'énergie totale ΔE s'écrit :

$$\Delta E = (E_0 - E_1(z_0)) + (1 - K)E_1(z_0) + (KE_1(z_0) - E_2(z_0)) = E_0 - E_2(z_0) \quad (\text{E.4})$$

et se décompose bien en un premier terme $(E_0 - E_1(z_0))$ de perte d'énergie pour atteindre la profondeur z_0 , d'un second de perte d'énergie au cours de l'interaction avec l'atome cible $(1 - K)E_1(z_0)$ à cette profondeur, et enfin d'une perte d'énergie $(KE_1(z_0) - E_2(z_0))$ lorsque le 4He remonte vers la surface. $E_1(z_0)$ et $E_2(z_0)$ se calculent suivant³ :

$$z_0 = \int_{E_0}^{E_1(z_0)} \frac{dE}{(dE/dz)_{elec}} \quad (\text{E.5})$$

$$\frac{z_0}{\cos \theta} = \int_{KE_1(z_0)}^{E_2(z_0)} \frac{dE}{(dE/dz)_{elec}} \quad (\text{E.6})$$

Une approximation standard est de considérer le ralentissement électronique comme constant dans les intégrales (E.5) et (E.6), ce qui conduit à :

$$\Delta E = (1 - K)E_0 + z_0 \left(K \frac{dE}{dz} \Big|_{z=0} - \frac{1}{\cos \theta} \frac{dE}{dz} \Big|_{z=z_0} \right) \quad (\text{E.7})$$

²À priori de manière électronique et nucléaire. Dans le cas des 4He de 1,2 MeV, ce sera majoritairement sous forme électronique ($S_e/S_n \approx 800$ dans SiO_2).

³Note : ϕ est la déviation totale de la particule α , si bien que pratiquement $\phi > \pi/2$ et $\cos \phi < 0$.

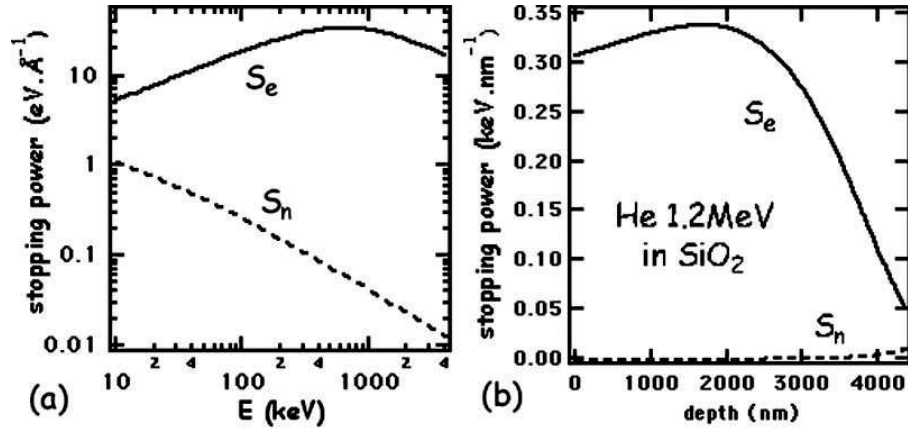


FIG. E.4: (a) Ralentissement électronique (S_e) et nucléaire (S_n) d'un ^4He dans la silice pure ($d = 2,17 \text{ g.cm}^{-3}$) en fonction de son énergie (d'après TRIM). (b) cas des ^4He utilisés en RBS dans ce travail.

Le premier terme correspond à la perte d'énergie cinématique décrite dans la partie précédente 4.4.1, le second terme dépendant de z apporte l'étalonnage perte d'énergie-profondeur. l'approximation des pertes d'énergie constante se justifie si elle ne varie pas trop sur la gamme de profondeur considérée.

Nous appliquons maintenant un tel calcul à l'étalonnage perte d'énergie-profondeur dans le cas du Pb dans SiO_2 . L'allure de la perte d'énergie d'un ^4He dans SiO_2 est donnée en figure E.4. On voit que pour une interaction dans les premières centaines de nanomètre de profondeur, la perte d'énergie moyenne est de l'ordre de $0,31 - 0,34 \text{ keV.nm}^{-1}$. **À partir de ces données, nous avons calculé la perte d'énergie en fonction de la profondeur de l'interaction avec le Pb selon la formule exacte (équation (E.4) en combinaison avec (E.5) et (E.6)) ou selon la formule approchée (E.7). La perte d'énergie approchée sous estime la perte d'énergie réelle d'environ 2 % (10 nm à 400 nm de profondeur, figure E.5).**

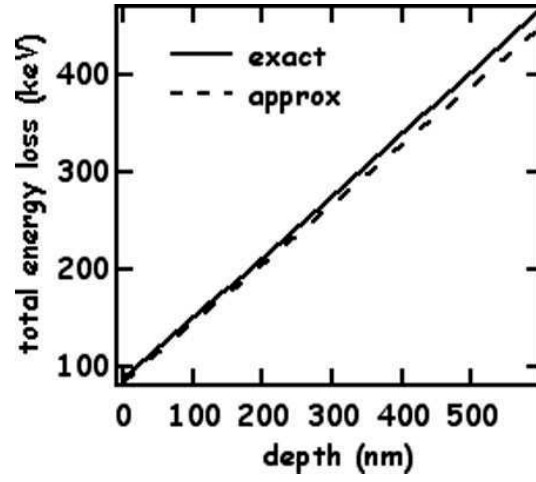


FIG. E.5: *Étalonnage perte d'énergie - profondeur pour le Pb dans la silice pure. La courbe en trait plein représente le calcul selon la formule (E.4) en combinaison avec (E.5) et (E.6), celle en pointillé est le calcul selon la formule approchée (E.7). Dans les deux cas, nous avons tenu compte de l'épaisseur de carbone déposée sur les échantillons pour éviter les effets de charge sous faisceau, sous la forme d'une perte d'énergie supplémentaire.*

Annexe F

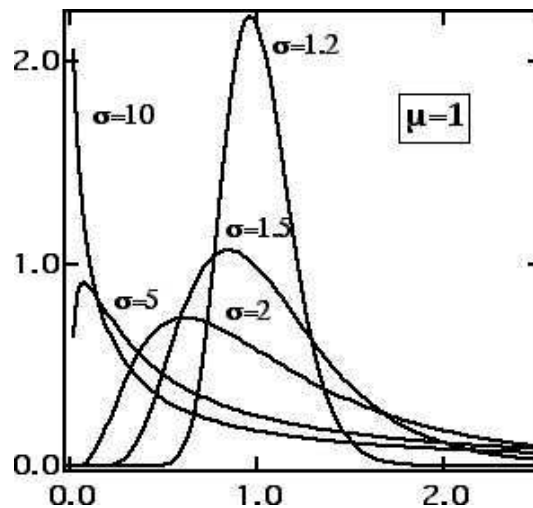
À propos de la distribution lognormale de probabilité

F.1 Définition

La distribution lognormale est au produit de variables aléatoires indépendantes (v.a.i.) ce que la distribution normale est à la somme : si les X_i sont un ensemble de v.a.i. et X leur produit $X = \prod X_i$, alors par le théorème de la limite centrale la v.a.i. définie par $\ln(X)$ tends vers une loi normale quand i tends vers l'infini. Par définition, X tend vers une distribution lognormale. Sa fonction distribution de probabilité est donnée par :

$$f_{\text{lognormale}}(X = x) = \frac{1}{x \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(\ln x / \mu)^2}{2(\ln \sigma)^2} \right) \quad (\text{F.1})$$

où μ est appelé moyenne géométrique et σ écart type géométrique. La figure suivante donne l'allure de la fonction distribution lognormale pour différentes valeurs de σ à μ fixé.



Sa fonction de répartition est donnée par :

$$F_{\lognormale}(X < x) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln x / \mu}{\ln \sigma} \right) \right) \quad (\text{F.2})$$

On notera que l'espérance mathématique de la v.a. X est différente de μ :

$$E(X) = \mu \exp \left(\frac{(\ln \sigma)^2}{2} \right) \quad (\text{F.3})$$

La variance et l'écart type s'écrivent :

$$\operatorname{Var}(X) = \mu^2 \exp((\ln \sigma)^2) (\exp((\ln \sigma)^2) - 1) \quad (\text{F.4})$$

$$\sigma(X) = \mu \sqrt{\exp((\ln \sigma)^2) (\exp((\ln \sigma)^2) - 1)} \quad (\text{F.5})$$

F.2 Estimation de la moyenne et de l'écart type géométrique d'une lognormale - Intervalles de confiance

En notant $\psi = \ln \mu$ et $\tau = \ln \sigma$, la v.a. $Z = \frac{\ln X - \psi}{\tau}$ est distribuée suivant une loi normale réduite ($N(0, 1)$). Les estimateurs $\hat{\psi}$ et $\hat{\tau}$ de ψ et τ s'écrivent :

$$\hat{\psi} = \bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i \quad (\text{F.6})$$

$$\hat{\tau} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (\text{F.7})$$

ψ et τ étant les paramètres d'une loi normale, on peut calculer de manière standard les intervalles de confiance autour de leur estimation.

D'une part, comme $\sqrt{\frac{(n-1)^2}{n\hat{\tau}^2}}(\hat{\psi} - \psi) \rightarrow T(n-1)$ (loi de Student à $n-1$ degrés de liberté), on a l'encadrement suivant :

$$\psi \in \left[\hat{\psi} - t_{0,025} \sqrt{\frac{n\hat{\tau}^2}{(n-1)^2}}; \hat{\psi} + t_{0,025} \sqrt{\frac{n\hat{\tau}^2}{(n-1)^2}} \right] \quad (\text{F.8})$$

Les populations statistiques de précipités considérées ici comprenant quelques centaines de précipités, on a $T(n-1) \rightarrow N(0, 1)$. On a donc une bonne approximation de l'intervalle de confiance à 95 % par : $\psi \in \left[\hat{\psi} - \frac{1,96\hat{\tau}}{\sqrt{n}}; \hat{\psi} + \frac{1,96\hat{\tau}}{\sqrt{n}} \right]$. Typiquement, pour les lognormale rencontrées dans ce travail, on a $n \approx 400$ et $\hat{\tau} \approx 0,3\hat{\psi}$, soit un intervalle de confiance autour de la valeur de ψ d'environ $\pm 3\%$.

D'autre part, comme $\frac{n^2\hat{\tau}^2}{(n-1)\tau^2} \rightarrow \chi^2(n-1)$, on a l'encadrement suivant :

$$\tau \in \left[\frac{n\hat{\tau}}{\sqrt{(n-1)\alpha_{0,025}}}; \frac{n\hat{\tau}}{\sqrt{(n-1)\beta_{0,025}}} \right] \quad (\text{F.9})$$

$$[\chi^2(n-1)](\alpha_{0,025}) = 0,025 \quad (\text{F.10})$$

$$[\chi^2(n-1)](\beta_{0,025}) = 0,975 \quad (\text{F.11})$$

Ainsi pour n suffisamment grand, $\tau \in \left[\sqrt{\frac{n}{\alpha_{0,025}}} \hat{\tau}; \sqrt{\frac{n}{\beta_{0,025}}} \hat{\tau} \right]$. Le tableau suivant donne quelques ordres de grandeur pour une population statistique de quelques centaines de précipités :

n	100	200	400	600	1000
$\tau/\hat{\tau} \in$	[0,88,1,16]	[0,91,1,11]	[0,94,1,07]	[0,95,1,06]	[0,96,1,05]

On gagne peu d'information en augmentant la statistique de 400 à 1000 précipités. Pour $n=400$, l'intervalle de confiance sur la valeur de τ est donc de $\pm 6 - 7$ %.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer les intervalles de confiance sur la moyenne et l'écart type géométrique. Si $\tau = \hat{\tau}(1 + \epsilon)$ avec $\epsilon \ll 1$ alors $\sigma \approx e^{\hat{\tau}}(1 \pm \epsilon \hat{\tau})$. Dans notre cas, $\hat{\tau} \approx 0,4$ ($\sigma \approx 1,5$), et si on reprends $n \approx 400$, l'intervalle de confiance à 95 % sur l'écart type géométrique σ est de $\pm 2 - 3$ %. De la même manière, l'intervalle de confiance à 95 % sur la moyenne géométrique μ est pour $n \approx 400$ et $\mu \approx 1 - 2$ (typique) de $\pm 3 - 6$ %.

Annexe G

Simulation numérique de la diffusion

Dans cette annexe est présentée la procédure de simulation de la diffusion utilisée dans l'article "Diffusion properties of chalcogens (S, Se, Te) into pure silica ", R. Espiau de Lamaestre, F. Jomard, J. Majimel and H. Bernas (*J. Non-Cryst. Solids*) au chapitre 6. Il s'agit de simuler la diffusion d'un soluté ayant une solubilité c_0 , et implanté à une concentration supérieure à cette valeur. Il faut donc tenir compte de la forme initiale du profil d'implantation (qui n'est pas tout à fait gaussienne, en particulier dans le cas de l'implantation du soufre), de la présence de l'interface, et de la concentration d'équilibre c_O de la forme qui diffuse. Un calcul formel dans une telle situation est difficile, voir impossible, nous avons donc préféré résoudre le problème de manière numérique. Pour cela nous avons employé une méthode de réduction du problème décrite dans le chapitre "Partial Differential Equation" sur le site des Numerical Recopies : <http://www.library.cornell.edu/nr/cbookcpdf.html>. La méthode repose sur une discrétisation de l'équation de diffusion, ce qui produit une matrice tridiagonale. L'inversion de cette matrice ne se fait pas par la méthode du pivot, qui est grosse consommatrice de temps de calcul, mais en tirant avantage du grand nombre de zéros de la matrice par décomposition LU (voir le chapitre "Solution of Linear Algebraic Equations" du site des Numerical Recopies). L'implémentation du calcul a été réalisée sous MATLAB.

Programme principal : `optimisation.m` calculant le meilleur ajustement entre un profil expérimental et un profil calculé par la fonction `simudiff`.

- `clear all`
- `tic`

définition de la matrice résultat des concentration `simuS` et du vecteur abscisse `xS`.

- `global simuS xS`

nombre de points de l'échantillonnage en temps `nmax` et en espace `jmax`.

- `nmax=1200 ;`
- `jmax=500 ;`

chargement en mémoire des données expérimentales SIMS du profil de soufre après recuit à 850 °C/1 h. stockage dans une matrice à deux colonnes appelée `S850`

- `load S850.txt`

définition d'un vecteur concentration seuil c_0

- `C0=(5 :0.2 :8)*1e18 ;`

```

•n=max(size(C0));
calcul de l'évolution des profils de concentration en fonction du temps par la fonction simudiff
dont le résultat est stocké dans la matrice simuS et le vecteur xS. Ce premier calcul pour le
premier seuil C0(1,1) permet de fixer xS :
•[simuS,xS]=simudiff('Sini', nmax, 500, 2, C0(1,1), 1200);
Interpolation des données expérimentales suivant l'abscisse xS du calcul :
•S850inter=interp1(S850(:,1)', S850(:,2)',xS, 'linear');
les données expérimentales ne sont pas obligatoirement définies sur l'ensemble des profon-
deurs xS. Dans ce cas, la concentration du vecteur interpolation est définie comme nulle
par :
•S850inter=max(S850inter,0);
Restriction de l'ensemble des données (expérimentales et calculées) à l'intervalle de profon-
deur où l'on a la queue de diffusion ( $z > 350\text{nm}$ )
•S850interbis=S850inter(:,150:500);
•simuSbis=simuS(:,150:500);
calcul de l'écart entre valeur calculées et expérimentales et stackage de cet écart dans le
vecteur res :
•A=abs(simuSbis-ones(nmax,1)*S850interbis);
•B=sum(A');
•res=B';
Itération du calcul précédent pour les autres seuils de concentration, en concaténant le ré-
sultat à la matrice res
•for i=2 :n
• [simuS,xS]=simudiff('Sini', nmax, 500, 2, C0(:,i), 1200);
• S850inter=interp1(S850(:,1)', S850(:,2)',xS, 'linear');
• S850inter=max(S850inter,0);
• S850interbis=S850inter(:,150:500);
• simuSbis=simuS(:,150:500);
• A=abs(simuSbis-ones(nmax,1)*S850interbis);
• Bbis=sum(A');
• res=[res Bbis'];
•end
•toc
On peut maintenant déterminer visuellement le minimum de l'écart fonction du paramètre
temps et espace en traçant :
•contour(res,150)

```

Le programme suivant est la fonction permettant le calcul de l'évolution du profil de concentration, en tenant compte d'un seuil de concentration au-dessus duquel il n'y a pas mobilité. Les paramètres de cette fonction sont :

file nom du fichier décrivant le profil initial de concentration (une colonne abscisse, une colonne concentration).

nmax paramètre de l'échantillonnage en temps (défini dans le programme principal).

jmax paramètre de l'échantillonnage en espace (défini dans le programme principal).

alpha paramètre de la diffusion. **alpha** est relié au coefficient de diffusion par $\alpha = \frac{D\delta t}{(\delta x)^2}$ où δt est le temps de diffusion total de l'expérience, et δx le pas d'échantillonnage de la profondeur.

c0 valeur de la concentration seuil

depth valeur de la profondeur sur laquelle faire le calcul

```

•function [res, xinter]=simudiff(file, nmax, jmax, alpha, c0, depth)
• Cexp=load ([file, '.txt']);
a, b et c sont les trois coefficient de la matrice tridiagonale décrivant de manière discrète
l'équation de diffusion :
• a=-alpha*ones(1,jmax) ;
• c=-alpha*ones(1,jmax) ;
• b=1+2*alpha*ones(1,jmax) ;
paramétrisation des conditions aux limites à la surface :
• c(1,1)=0 ;
• b(1,1)=1+alpha ;
initialisation des concentrations : U est la fraction de soluté mobile, V la fraction d'immobile
et Ctot est la somme des deux.
• U=zeros(nmax,jmax) ;
• V=zeros(nmax,jmax) ;
• Ctot=zeros(nmax,jmax) ;
calcul du vecteur abscisse
• xinter=zeros(1,jmax) ;
• for i=1 :jmax
• xinter(1,i)=depth*(i-1)/jmax ;
• end
Interpolation des données expérimentales suivant l'abscisse xinter du calcul :
• Ctot(1, :)=interp1(Cexp( :,1)', Cexp( :,2)',xinter, 'linear') ;
les données expérimentales ne sont pas obligatoirement définies sur l'ensemble des profon-
deurs xinter. Dans ce cas, la concentration du vecteur interpolation est définie comme nulle
par :
• Ctot(1, :)=max(Ctot(1, :),0) ;
valeur initiale de U et V :
• U=min(c0,Ctot) ;
• V=Ctot-U ;
calcul de diffusion en utilisant la fonction tridiag sur la fraction mobile U(i-1, :) à l'ins-
tant (i-1) pour en déduire celle à l'instant suivant. Les trois lignes en-dessous écrivent que
la fraction de soluté immobile se dissous immédiatement (Ctot(i, :)=x+V(i-1, :)) pour
respecter la condition de seuil à  $c_0$  ( $U(i, :)=\min(c_0, Ct_{tot}(i, :))$ )
• for i=2 :nmax
• x=tridiag(a,b,c,U(i-1, :),jmax) ;
• Ctot(i, :)=x+V(i-1, :);
• U(i, :)=min(c0,Ctot(i, :));
• V(i, :)=max(Ctot(i, :)-U(i, :),0);
• end
• x=tridiag(a,b,c,U(nmax, :),jmax) ;
• Cfin=x+V(nmax, :);
• res=U+V;

```

Fonction permettant l'inversion de la matrice issue de la discrétisation de l'équation de diffusion :

```

•function un1=tridiag(a,b,c,un,jmax)
• bet=b(1) ;
• un1(1)=un(1)/bet ;

```



```

• tamp=zeros([1,jmax]);
• for j=2 :jmax
• tamp(j)=c(j-1)/bet;
• bet=b(j)-a(j)*tamp(j);
• if bet==0
• disp('echec tridiag');
• end
• un1(j)=(un(j)-a(j)*un1(j-1))/bet;
• end
• for j=(jmax-1) :-1 :1
• un1(j)=un1(j)-tamp(j+1)*un1(j+1);
• end

```

Annexe H

Programme de traitement des images MET

L'investigation de la croissance d'agrégats dans un échantillon consiste à la prise de quelques images généralement au même grossissement. Les programmes qui suivent utilisent le résultat du dépouillement de ces images donnant pour chaque agrégat : leur aire, ainsi que leur position (X_i, Y_i) en pixel sur l'image de taille 1030×1300 .

H.1 Traitement individuel des images

Il faut tout d'abord déterminer pour chaque image la taille, le volume de chaque agrégat à partir de la mesure de leur aire.

```
Macro taille(pixel)
Variable pixel=0.3425 % étalonnage de la taille du pixel en nm
  prompt pixel, ""

  String dest1="rayon"
  String dest2="volume"
  RemoveFromTable wave3
  KillWaves wave3
  Rename wave0,aire ; Rename wave1,Xi ; Rename wave2,Yi ;
  Variable dim=numpts($"aire")

  Silent 1 ; PauseUpdate

  Make /O/N=(dim) $dest1
  $dest1=pixel*sqrt(aire/Pi) % calcul du rayon
  AppendToTable $dest1
  WaveStats $dest1

  Make /O/N=(dim) $dest2
  $dest2=4/3*Pi*($dest1)^ 3 % calcul du volume correspondant
```

```
AppendToTable $dest2
```

```
EndMacro
```

Ensuite, détermination de la profondeur de l'agrégat. Pour cela, il faut fournir au programme les coordonnées de deux points distincts de l'interface (X1,Y1) et (X2,Y2), en pixel. l'étalonnage de la longueur du pixel est donné par la variable `pixel`.

```
Macro profondeur(X1,Y1,X2,Y2,pixel)
  variable X1=0
  prompt X1,""
  variable Y1=1029
  prompt Y1,""
  variable X2=528
  prompt X2,""
  variable Y2=0
  prompt Y2,""
  Variable pixel=0.3425
  prompt pixel,""

  String absc="Xi"
  String ord="Yi"

  Silent 1 ; PauseUpdate

  Variable dim=numpts($absc)

  String dest = "prof"
  Make /O/N=(dim) $dest

  $dest=pixel*abs((Y2-Y1)*($absc-X1)/(X2-X1)-($ord-Y1))/sqrt(1+((Y2-Y1)/(X2-X1))
^ 2)
  AppendToTable $dest
  WaveStats /Q $dest

EndMacro
```

H.2 Synthèse des données

Les programmes précédents donnant pour chaque image le rayon, la profondeur et la volume de chaque agrégat observé, il faut copier ces données les unes à la suite des autres avant d'appliquer le programme suivant, dont la fonction est de tracer automatiquement (i) la distribution de taille, (ii) la densité d'agrégats en fonction de la profondeur et (iii) la quantité de matière vue sous forme de précipités en fonction de la profondeur.

```
Macro synthese(Nim, L, legende,d)
  Variable Nim, L,d
  String legende="entrer la légende ici"
```

```

Prompt Nim, "entrer le nombre d'images analysées : "
Prompt L, "entrer la longueur de l'interface (nm) par image"
Prompt legende, "nom de l'échantillon et conditions de synthèse (\\r pour aller
à la ligne)"
Prompt d, "densité atomique : PbS 19.1 ; PbSe 17.2 ; PbTe 14.5, Ag 57.2"

WaveStats rayon
Make /O histo_rayon
Histogram /B=0,V_sdev/3,trunc(3*V_max/V_sdev)+1 rayon, histo_rayon
histo_rayon= histo_rayon *3/(V_sdev*V_npnts)
SetScale/P x V_sdev/6,V_sdev/3,"", histo_rayon
Display histo_rayon
Label left " \\f01\\Z16probability density"
Label bottom " \\f01\\Z16radius (nm)"
ModifyGraph lsize=2,mode=5,tick=2,mirror=1,fStyle=1,fSize=16,axThick=2,rgb=(0,0,0)
TextBox/C/N=text0/S=3/A=MC " \\f01\\Z16"+legende

WaveStats /Q prof
Make /O histo_prof
Histogram /B=0,V_sdev/3,trunc(3*V_max/V_sdev)+1 prof, histo_prof
histo_prof=histo_prof/(V_sdev/3*Nim*L*1e-14)
SetScale/P x V_sdev/6,V_sdev/3,"", histo_prof
Display histo_prof
Label left " \\f01\\Z16nCs density (cm\\S-2\\M)"
Label bottom " \\f01\\Z16depth (nm)"
ModifyGraph lsize=2,mode=4,marker=19,tick=2,mirror=1,fStyle=1,fSize=16,axThick=2
,rgb=(0,0,0),notation(left)=1,log(left)=1
TextBox/C/N=text0/S=3/A=MC " \\f01\\Z16"+legende

IntHist("prof", "volume", 15, Nim, L,d)

EndMacro

```

La Macro `synthese` appelle une macro nommée `IntHist` dont la fonction est de calculer la quantité d'unités structurales formant le nanocristal, dans une tranche définie de profondeur.

```

Macro IntHist(absc, ord, nBins, Nim, L,d)
String absc="prof"
String ord="volume"
Variable nBins = 15
Variable L,d
Prompt absc, "nom de la wave en abscisse"
Prompt ord, "nom de la wave a intégrer en fonction de l'abscisse"
Prompt nBins, "nombre de bins "
Prompt Nim, "nombre d'images analysées : "
Prompt L, "longueur de l'interface (nm) "
Prompt d, "densité atomique : PbS 19.1 ; PbSe 17.2 ; PbTe 14.5, Ag 57.2"
Variable npnts

```

```

String /G legende

Silent 1;PauseUpdate

String dest = "int_histo"
npnts =numpnts($absc)

WaveStats /Q $absc
if (V_min == V_max)
    Print "error : min=max"
else
    Make /O/N=(nBins) $dest
    SetScale x, V_min, V_max,$dest
    $dest=0
    IntBin($absc, $ord, $dest, nBins, V_min, V_max)
    Print dest + " created"
    SetScale/P x
V_min+(V_max-V_min)/(2*nBins),(V_max-V_min)/nBins,"", $dest
endif
int_histo=int_histo*17.2*nBins/((V_max-V_min)*L*Nim*1e-14)
Display int_histo
ModifyGraph mode=4,marker=19
SetAxis bottom 0,V_max
Label left "\\f01\\Z16PbS units density
(cm\\S-2\\M)"
Label bottom "\\f01\\Z16depth (nm)"
ModifyGraph
lsize=2,tick=2,mirror=1,rgb=(0,0,0),notation(left)=1,log(left)=1,fStyle=1,fSize=16,axThick
    TextBox/C/N=text0/S=3/A=MC
    "\\f01\\Z16"+legende

```

EndMacro

Macro permettant de tracer l'histogramme de n'importe quelle **wave** avec un choix du bin calculé à partir de la statistique de la **wave**.

```

Macro fdist(w)
    String w="volume"

    String res="histo_vol"

    WaveStats $w
    Make /O $res
    Histogram /B=0,V_sdev/3,trunc(3*V_max/V_sdev)+1 $w, $res
    $res= $res *3/(V_sdev*V_npnts)
    SetScale/P x V_sdev/6,V_sdev/3,"", $res
    Display $res
    Label left "\\f01\\Z16probability density"
    Label bottom "\\f01\\Z13 volume (nm)"
    ModifyGraph lsize=2,mode=5,tick=2,mirror=1,fStyle=1,fSize=16,axThick=2,rgb=(0,0,0)

```

EndMacro

H.3 Distributions partielles

Par ailleurs, nous avons développé un programme `distripart` permettant de calculer des distributions partielles de probabilité entre deux profondeurs z_1 et z_2 .

```
Macroistripart(p1,p2,source, condition,dest)
  Variable p1,p2
  Prompt p1, "entrer la profondeur mini"
  Prompt p2, "entrer la profondeur maxi"
  String dest="rayonbis"
  String source="rayon"
  String condition="prof"

  Make /0/N=0 $dest
  tri($source, $condition, $dest, p1, p2)

  WaveStats $dest
  Make /0 histo_rayon_part
  Histogram /B=0,V_sdev/3,trunc(3*V_max/V_sdev)+1 $dest, histo_rayon_part
  Display histo_rayon_part

  ModifyGraph mode=5
  Label left "coups"
  Label bottom "rayon (nm)"
  ModifyGraph tick=2,mirror=1

EndMacro
```

Cette macro fait appelle aux deux sous-programmes suivants :

```
Function coller(w,x)
  wave w
  Variable x

  Variable n=umpnts(w)
  Redimension/N=(n+1) w
  w[n]=x
End

Function tri(source, condition, dest, lower upper)
  Wave source, condition, dest
  Variable lower, upper

  Variable i, npnts
  npnts =umpnts(source)
  i = 0
```

```

Redimension/N=0 dest

do
  if ((lower<condition[i]) %& (condition[i]<upper))
    coller(dest,source[i])
  endif
  i+=1
while (i<npnts)
End

```

H.4 Variations locales des premiers moments de distribution

Les programmes qui suivent nous ont par exemple permis d'évaluer la variation de la taille moyenne ou de la distance d'écrantage en fonction de la profondeur.

```

Macro varloc(absc, source, Nech, Nim, L)
  Variable Nech, Nim, L
  prompt Nech, "nombre de données pour la moyenne"
  String source="rayon"
  String absc="prof"
  Prompt Nim, "entrer le nombre d'images analysées :"
  Prompt L, "entrer la longueur de l'interface (nm) par image"

  String absccopy="copieabsc"
  String sourcecopy="copiesource"
  String Y1="sourcemoy"
  String X1="abscmoy"
  String Y2="sourcedev"
  String X2="abscdev"
  String X3="deltaabsc"
  String Y3="deltasource"
  String poubelle="intermediaire"
  String xerrorbar="erreurX"
  String yerrorbar="erreurY"
  String sclength="ecran"

  Variable npnts
  npnts =numpnts($absc)
  Make /0 $X1, $Y1,$X2, $Y2, $poubelle, $xerrorbar, $yerrorbar, $X3, $Y3, $sclength
  Make /N=(npnts)/0 $sourcecopy, $absccopy

  $sourcecopy=$source
  $absccopy=$absc
  Sort $absccopy $absccopy, $sourcecopy
  statpart($sourcecopy, $Y1,$Y2, $Y3, $poubelle, Nech)
  statpart($absccopy, $X1,$X2, $X3, $poubelle, Nech)

```

```

// affichage de la variation du rayon moyen en fonction de la profondeur
Display $Y1 vs $X1
ModifyGraph mode=3,marker=19, tick=2,mirror=1,fStyle=1,fSize=16,axThick=2,rgb=(0,0,0)
Label left "\\f01\\Z16radius (nm)";
Label bottom "\\f01\\Z16depth (nm)";
$xerrorbar=$X2
$yerrorbar=2*$Y2/sqrt(Nech)
ErrorBars/T=0/L=2 $Y1 XY,wave=($xerrorbar,$xerrorbar),wave=($yerrorbar,$yerrorbar)
WaveStats /Q $Y1
SetAxis left 0,1.2*V_max
TextBox/C/N=text0/S=3/A=MC "\\f01\\Z16"+legende

// calcul et affichage de la longueur d'écran
$scrlength=(4*Pi*Nech/($X3*Nim*L*1e-14*1e-5)*$Y1*1e-7)^ (-1/2)/1e-7
Display $scrlength vs $X1
ModifyGraph mode=3,marker=19, tick=2,mirror=1,fStyle=1,fSize=16,axThick=2,rgb=(0,0,0)
Label left "\\f01\\Z16screening length (nm)";
Label bottom "\\f01\\Z16depth (nm)";
WaveStats /Q $scrlength
SetAxis left 0,1.2*V_max

EndMacro

```

Ce programme fait appel au sous programme suivant :

```

Function statpart(w,dest1, dest2, dest3, poubelle,Nt)
  wave w, dest1,dest2, dest3, poubelle
  Variable Nt

  Variable i, lim, Npts
  Redimension/N=0 dest1, dest2, dest3
  Redimension/N=(Nt) poubelle
  i=0
  Npts=umpnts(w)
  lim= Npts/Nt-1

  do
    poubelle=w[p+i*Nt]
    WaveStats/Q poubelle
    coller(dest1,V_avg)
    coller(dest2,V_sdev)
    coller(dest3, V_max-V_min)
    i+=1
  while (i<lim)
End

```


H.5 Calcul et tracé de fonction de répartition

La comparaison de la distribution de taille expérimentale avec la lognormale est mise en valeur en traçant la fonction de répartition correspondante en coordonnées gaussiennes. Nous avons écrit le programme dans ce but.

```
macro frepart(source, dest)
  String source="rayon"
  String dest="funcrepart"

  String fit="rayonlog"
  String test="lognormfrep"
  String testa="lswfrep"
  String testb="gaussfrep"
  String testc="gaussverif"
  String coef="paralognorm"

  Variable n, sig, mu, r
  n=umpnts($source)
  Make /O/N=(n) $dest
  Make /O/N=(n) $fit

  intproba($source, $dest)
  $dest=erfreci(2*$dest-1)
  $fit=ln($source)

  WaveStats $source; // calcul de la fonction de répartition de la lognormale
  r=V_sdev/V_avg
  mu=ln(V_sdev)-0.5*ln((1+r^ 2)*r^ 2)
  sig=sqrt(ln(1+r^ 2))
  print exp(mu),exp(sig)

  make /O/N=1000 $test
  SetScale/I x 0.01, 100, $test
  make /O $coef= 1, exp(mu), exp(sig)
  $test= lognormale($coef,x)
  Integrate $test
  $test=erfreci(2*$test-1)

  WaveStats $source; // calcul de la fonction de répartition de la fonction
  LSW
  make /O/N=10000 $testa
  SetScale/I x 0.01, 1.49*V_avg, $testa
  $testa= lsw (V_avg,x)
  Integrate $testa
  WaveStats $testa;
  $testa=$testa/(1.001*V_max)
  $testa=erfreci(2*$testa-1)

  WaveStats $source; // vérification de la gaussienne par formule exacte
```

```

make /0/N=10000 $testc
SetScale/I x 0.01, 500, $testc
$testc=(x-V_avg)/(V_sdev*sqrt(2))

Display $dest vs $source
AppendToGraph /C=(0,0,65535)$test
AppendToGraph /C=(0,0,65535)$testa
AppendToGraph /C=(0,0,65535)$testc
ModifyGraph mode=3
Label left "repartition function"
Label bottom "radius (nm)"
ModifyGraph tick=2,mirror=1
ModifyGraph log(bottom)=1
ModifyGraph mode(lognormfrep)=0
ModifyGraph mode(lswfrep)=0
ModifyGraph mode(gaussverif)=0
SetAxis left -2.05,2.05
SetAxis bottom 1,16
Textbox/N=text0/S=3/A=LT "éch. \rrecuit"

endmacro

```

Ce programme nécessite les sous programmes suivants :

```

function intproba(w,x)
  Wave w,x

  Variable i=0
  Variable n=numpts(w)

  do
    x[i]= (i+1)/n
    i+=1
  while (i<n)
end

function erfreci(x)
  variable x

  Variable a0=-100, b0=100
  Variable dest

  if (((erf(a0)-x)*(erf(b0)-x))>0)
    abort "attention erreur fonction erf reciproque"
  else
    do
      if ((erf(a0+(b0-a0)/2)-x)<0)
        a0=a0+(b0-a0)/2
      else
        b0=b0-(b0-a0)/2
      end
    end
  end
end

```

```
        endif
        while(((b0-a0)/2)>0.000001)
    endif
    dest=a0+(b0-a0)/2
    return dest
end
```

Annexe I

Elements théoriques de RPE

I.1 Spin dans un champ magnétique

Quand on applique un champ magnétique \vec{B} sur un milieu, les dipôles magnétiques $\vec{\mu}_i$ présents vont interagir avec ce champ. L'énergie d'interaction d'un dipôle $\vec{\mu}$, avec le champ magnétique \vec{B} , parallèle à l'axe z , est donnée par :

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{I.1})$$

où \vec{B} est le vecteur champ magnétique et $\vec{\mu}$ est le moment magnétique du dipôle. Le moment magnétique d'un électron de spin \hat{S} est donné par :

$$\vec{\mu} = -\bar{g}\beta_e\hat{S} \quad (\text{I.2})$$

Le signe '-' vient de la charge négative de l'électron, $\beta_e = \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 9,274 \times 10^{-24} J.T^{-1}$ est le magnéton de Bohr, \bar{g} relie deux vecteurs et est donc un tenseur d'ordre 2 (matrice 3×3), on l'appelle *tenseur Zeeman*. On peut l'écrire dans son système d'axes propres :

$$\begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix}$$

Si $g_1 = g_2 = g_3$, le spin est dans un environnement isotrope et $\bar{g} = g\bar{I}$, où \bar{I} est la matrice identité. g est alors appelé *facteur Zeeman*. Sauf si mentionné, on se placera dans le cas isotrope pour simplifier les notations.

Dans un milieu isotrope, l'orientation d'un spin S dans un champ magnétique est quantifiée : la projection du spin sur la direction z peut prendre ses valeurs dans $[-S_z, -S_z + 1, \dots, S_z - 1, S_z]$. Le moment magnétique d'un électron libre vaut alors $\mu_z = -g_e\beta_e M_S$, avec $g_e=2,00232$ la constante de séparation Zeeman de l'électron libre. Cette quantification du moment angulaire de spin conduit à une quantification des niveaux d'énergie du dipôle. Dans le cas d'un spin nucléaire, μ_z prendra les valeurs $g_n\beta_n M_I$, avec g_n le facteur g nucléaire et $\beta_n = \frac{|e|\hbar}{2m_p}$ le magnéton nucléaire. Comme le rapport des masses de l'électron et du proton est 1/1840, la rapport des magnétons est inverse : $\frac{\beta_e}{\beta_n} = 1840$. Les fréquences et champs de résonance des spins électroniques et nucléaires ne sont donc pas dans la même gamme. Dans notre cas, on étudie la résonance des spins électroniques : on appelle cette technique la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Le spin de l'électron vaut $S_z = \frac{1}{2}$, M_S peut prendre les valeurs $\pm\frac{1}{2}$. Alors μ_z a deux valeurs possibles $\pm\frac{1}{2}g_e\beta_e$. On obtient donc deux niveaux d'énergie Zeeman électroniques :

$$U_{up} = +\frac{1}{2}g_e\beta_e B \quad (\text{I.3})$$

$$U_{down} = -\frac{1}{2}g_e\beta_e B \quad (\text{I.4})$$

L'écart entre les niveaux est donc :

$$\Delta U = g_e\beta_e B \quad (\text{I.5})$$

La RPE consiste à appliquer un champ magnétique pour lever la dégénérescence de spin (équation I.5), puis à exciter la transition entre les niveaux ainsi créés avec un champ électromagnétique pour $h\nu = \Delta U$. On remarquera que d'après le principe d'exclusion de Pauli, quand deux électrons occupent la même orbitale, ils ont des spins opposés : leur M_S vaut $+\frac{1}{2}$ pour l'un et $-\frac{1}{2}$ pour l'autre. Ainsi, le moment magnétique s'annule et il n'y a pas d'interaction avec le champ magnétique. On n'observera donc que les espèces contenant des *électrons non appariés*.

I.2 Le facteur Zeeman g

Le champ ressenti par un spin n'est pas seulement le champ appliqué. Il y a une contribution locale due aux dipôles environnants. Le champ que voit le spin est un champ effectif :

$$B_{eff} = B_{ext} + B_{local} \quad (\text{I.6})$$

Dans l'équation I.5, on doit donc considérer le champ total et non pas le champ externe. Or, il est plus commode pour les calculs ultérieurs d'utiliser le champ appliqué car on le connaît, contrairement au champ effectif. On définit donc un facteur effectif g :

$$B_{eff} = \frac{g}{g_e} B_{ext} \quad (\text{I.7})$$

Ce facteur g est caractéristique de l'environnement du spin. L'équation qui caractérise la résonance s'écrit maintenant d'après I.5 et I.6 :

$$h\nu = \Delta U = g\beta_e B_{ext} \quad (\text{I.8})$$

h et β_e sont des constantes. Pour un système donné, g est fixé. On peut faire varier deux paramètres : la fréquence du champ électromagnétique exciteur et l'intensité du champ magnétique appliqué. En RPE, la méthode utilisée est de travailler à fréquence fixée et de balayer des valeurs de champ. Le signal correspondant à la résonance est un pic dont le maximum permet de calculer g . Afin d'avoir une plus grande précision sur la détermination du facteur g , le spectre qu'on obtient par une mesure de RPE est la dérivée de ce signal (voir figure I.1) : il est plus facile de déterminer la position d'un zéro que celle d'un maximum. A partir de la valeur du champ pour lequel se produit la résonance, on déduit le facteur g caractéristique de l'environnement du spin.

I.3 L'interaction hyperfine

La RPE apporte également d'autres informations. En effet, les dipôles magnétiques voisins (spins électroniques ou nucléaires) ont une contribution locale au champ qui est pratiquement indépendante du champ appliqué. L'énergie d'interaction entre deux dipôles est donnée par :

$$U_{dipolar}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (\text{I.9})$$

Le champ local induit par ces dipôles dépend beaucoup de leur état de spin. Ainsi, comme plusieurs états de spins sont possibles, il y a plusieurs niveaux d'énergie donc plusieurs valeurs du champ de résonance : le pic de résonance se dédouble pour un spin $I = 1/2$ par exemple¹. Cette interaction est dite *hyperfine*. Cette interaction hyperfine lie les moments électronique et nucléaire. Le calcul de ce champ donne accès à la constante hyperfine de couplage A_0 .

$$U_{dipolar}(\vec{r}) = A_0 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (\text{I.10})$$

L'Hamiltonien de spin total est la somme de toutes les contributions précédemment exposées :

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta_e B \hat{S}_z - \sum_i g_{ni} \beta_{ni} B \hat{I}_{iz} + \sum_i A_{oi} \hat{S}_z \hat{I}_{iz} \quad (\text{I.11})$$

Le premier terme est l'énergie Zeeman électronique, le second est l'énergie Zeeman nucléaire² et le troisième est l'interaction hyperfine. A_{oi} est la constante hyperfine de couplage entre l'électron et le noyau i . On peut l'exprimer en unité de champ : $a_o = A_o/g_e\beta_e$, on l'appelle alors *splitting hyperfin*. Le terme Zeeman nucléaire et l'interaction hyperfine sont en général petits devant le terme Zeeman électronique.

I.4 Anisotropie

Plus généralement, l'environnement du spin électronique n'est pas isotrope. Le champ de résonance n'est pas le même en fonction de son orientation par rapport aux axes principaux du site. Par exemple, pour des champs respectivement parallèle et perpendiculaire aux axes principaux d'un cristal de symétrie axiale, on définit deux facteurs g :

$$g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\beta_e B_{\parallel}} \quad (\text{I.12})$$

$$g_{\perp} = \frac{h\nu}{\beta_e B_{\perp}} \quad (\text{I.13})$$

Dans le tenseur Zeeman, les valeurs principales ne vont pas être égales :

$$\begin{bmatrix} g_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\perp} \end{bmatrix}$$

La position de la résonance varie donc avec l'orientation du champ. Le facteur g correspondant à un champ orienté aléatoirement par rapport à l'axe de symétrie du cristal (angle θ) a la forme :

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (\text{I.14})$$

¹ quand le spin vaut I , la multiplicité du pic est $2I+1$

² la somme sur i correspond aux différents noyaux voisins de l'électron

Dans un verre, qu'on peut considérer comme une poudre de monocristaux, toutes les orientations des axes de symétrie par rapport au champ sont équiprobables. On doit donc sommer sur toutes les valeurs de θ . On obtient, après calculs, une divergence du signal RPE pour B_{\perp} et une valeur finie non nulle pour B_{\parallel} .

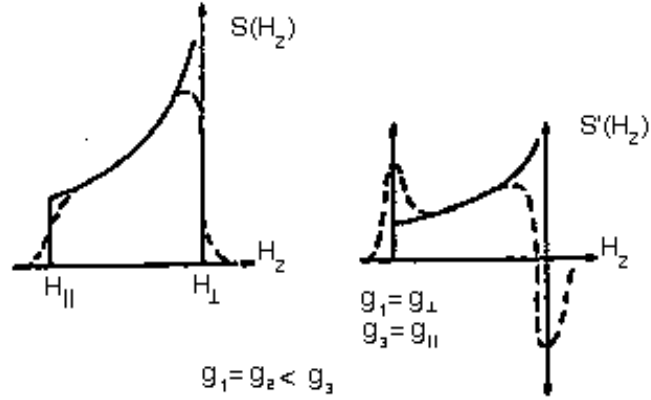


FIG. 1.1: *Signal RPE S et sa dérivée S' pour un facteur g anisotrope (symétrie uniaxiale).*

L'interaction dipolaire elle aussi peut être anisotrope. La constante de couplage hyperfin A est également une matrice qui peut avoir des valeurs principales différentes.

Bibliographie

- [1] A.P. Alivisatos *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13226.
- [2] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Cambridge 1998.
- [3] J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder, and F. Meier *Phys. Rep.* **78** (1981) 173.
- [4] W.A. Weyl. *Colored Glasses*. Society of Glass Technology, Sheffield, England 1951.
- [5] C.R. Bamford. *Color Generation and Control in Glass*. Elsevier, Amsterdam 1977.
- [6] P. Mazzoldi, G.W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertoncello, and F. Gonella *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **91** (1991) 478.
- [7] R.F. Haglund, Li Yang, R.H. Magruder, C.W. White, , R.A. Zuh, Lina Yang, R. Dor-sinville, and R.R. Alfano *nimb* **91** (1991) 493.
- [8] A. Meldrum, L.A. Boatner, and C.W. White *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **178** (2001) 7.
- [9] G.W. Arnold *J. of Non-Cryst. Solids* **179** (1994) 288.
- [10] G.W. Arnold, G. De Marchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, M. Catalano, F. Garrido, and R.F. Haglund *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **116** (1996) 507.
- [11] F. Caccavale, G. De Marchi, F. Gonella, P. Mazzoldi, C. Meneghini, A. Quaranta, G.W. Arnold, G. Battaglin, and G. Mattei *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **96** (1995) 382.
- [12] E. Valentin, H. Bernas, C. Ricolleau, and F. Creuzet *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 99.
- [13] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhu, S.J. Pennycook, R.A. Zhur, D.M. Humbree, D. O. Henderson, R.H. Magruder, M.J. Yacaman, G. Mondragon, and S. Prawer *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **127/128** (1997) 545.
- [14] A. Meldrum, E. Sonder, R.A. Zhur, I.M. Anderson, J.D. Budai, C.W. White, and L.A. Boatner *J. Mater. Res.* **14(12)** (1999) 4489.
- [15] N. Matsunami and H. Hosono *Appl. Phys. Lett.* **63(15)** (1993) 2050.
- [16] K.Y. Gao, H. Karl, I. Grosshans, W. Hipp, and B. Stritzker *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **196** (2002) 68.
- [17] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Romano-Rodriguez, O. Gonzales-Varona, A. Perez-Rodriguez, and J.R. Morante *Appl. Phys. Lett.* **72(26)** (1998) 3488.
- [18] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Reed Educationnal and Profes-sionnal Publishing Ltd 1980.
- [19] T.M. Hayes, L.B. Lurio, J. Pant, and P.D. Persans *Phys. Rev. B* **63** (2001) 155417.
- [20] J.W. Gibbs. *The scientific papers of J. Willard Gibbs Vol.1*. Dover Publication 1961.

- [21] M. Volmer and A. Weber *Z. Phys. Chem.* **119** (1926) 277.
- [22] R. Becker and W. Döring *Ann. Phys., Lpz* **24** (1935) 719.
- [23] D.R. Uhlman and H. Yinnon. *Glass Science and Technology* volume 1. Academic Press, New York 1983.
- [24] J. Belloni and P. Pernot *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7299.
- [25] L. Ratke and P.W. Voorhees. *Growth and Coarsening*. Springer 2002.
- [26] A.F. Craievich, G. Kellermann, L.C. Barbosa, and O.L. Alves *Phys. Rev. Lett.* **89(23)** (2002) 235503–1.
- [27] R. Kampmann and R. Wagner. In *Decomposition of alloys : the early stages - Proc. of the 2nd Acta-Scripta Metallurgica Conference* 91. Pergamon Press 1984.
- [28] H. Wendt and P. Haasen *Acta Metall.* **31** (1983) 1649.
- [29] K. Binder *Phys. Rev. B* **15** (1977) 4425.
- [30] I.M. Lifshitz and V.V. Slyosov *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1961) 35.
- [31] C. Wagner *Z. Elektrochemie* **65** (1961) 581.
- [32] M. Stroebel. *Modeling and Computer Simulation of Ion Beam Synthesis of Nanostructures*. PhD thesis FZR 2000.
- [33] A.J. Ardell *Acta Metall.* **20** (1972) 61.
- [34] W. Bender and L. Ratke *Acta Materialia* **46** (1998) 1125.
- [35] G. Kellermann, A.F. Craievitch, L.C. Barbosa, and O.L. Alves *J. of Non-Cryst. Solids* **293-295** (2001) 517.
- [36] A. Ekimov *J. Lum.* **70** (1996) 1.
- [37] G. Banfi, V. Degiorgio, A.R. Rennie, and J.G. Barker *Phys. Rev. Lett.* **69(23)** (1992) 3401.
- [38] Xianglong Yuan and A.N. Cormack *J. of Non-Cryst. Solids* **319** (2003) 31.
- [39] Windisch and Risen *J. of Non-Cryst. Solids* **48** (1982) 307.
- [40] W.H. Zachariasen *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841.
- [41] G.N. Greaves *J. of Non-Cryst. Solids* **71** (1985) 203.
- [42] H.D. Schreiber *J. of Non-Cryst. Solids* **84** (1986) 129.
- [43] W.D. Johnson *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1965) 184.
- [44] D.S. Goldman *J. Am. Chem. Soc.* **66(3)** (1983) 205.
- [45] H.D. Schreiber, T. Thanyasiri, J.J. Lach, and R.A. Legere *Phys. Chem. Glasses* **19(6)** (1978) 126.
- [46] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, P.G. Leonhard, and K.K. McManus *Glastechn. Ber.* **60(12)** (1987) 389.
- [47] J.A. Duffy *Phys. Chem. Glasses* **40(2)** (1999) 54.
- [48] F.G.K. Baucke and J.A. Duffy *Phys. Chem. Glasses* **35(1)** (1994) 17.
- [49] A. Miotello, G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, and C. Sada *Phys. Rev. B* **63** (2001) 075409.
- [50] K.H. Heinig, B. Schmidt, A. Markwitz, A. Grotzschel, M. Strobel, and S. Oswald *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **148** (1999) 969.
- [51] M.B. Volf. *Chemical Approach to Glass*. Elsevier Science Publishing Compagny Inc 1984.

- [52] V.A. Zhabrev and S.I. Sviridov *Glass Phys. Chem.* **29(2)** (2003) 140.
- [53] Y. Limoge and J.L. Bocquet *Phys. Rev. Lett.* **65(1)** (1990) 60.
- [54] O.L. Anderson and D.A. Stuart *J. Am. Chem. Soc.* **37** (1954) 573.
- [55] S.E. Shelby. *Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts*. ASM International 1996.
- [56] R.W. Lee *Phys. Chem. Glasses* **5** (1964) 35.
- [57] P.J. Norton *Nature* **191** (1961) 701.
- [58] R.H. Doremus. *Reactivity in Solids* chapter p. 667. Mitchell, DeVries, Roberts and Cannon eds, Wiley, New York 1969.
- [59] R. Terai and R. Hayami *J. of Non-Cryst. Solids* **18(2)** (1975) 217.
- [60] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, A.L. Fritchman, D.S. Goldman, and H.A. Schaeffer *Phys. Chem. Glasses* **27(4)** (1986) 152.
- [61] R. Terai and Y. Oishi *Glastechn. Ber.* **50(4)** (1977) 68.
- [62] C. Rüssel *J. of Non-Cryst. Solids* **134** (1991) 169.
- [63] W. Chengyu and Z. Xuelu *Glastechn. Ber.* **60(9)** (1987) 324.
- [64] O. Claussen and C. Rüssel *J. of Non-Cryst. Solids* **215** (1997) 68.
- [65] W.P. Halperin *Rev. Mod. Phys.* **58(3)** (1986) 533.
- [66] A. Biswas, R. Kuntz, O.C. Aktas, M. Elbahri, R. Adelung, H. Takele, U. Saeed, U. Shurman, V. Zaporozhchenko, and F. Faupel *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1952.
- [67] L. Meyer and G.H. Frischat *Fundamentals of the Glass Manufacturing Process 1991, Proc. 1st Conf. Europ. Soc. Glass Science and Technology* (1992) 100.
- [68] H. Itoigawa, T. Kamiyama, and Y. Nakamura *J. of Non-Cryst. Solids* **220** (1997) 210.
- [69] G. Kellermann and A.F. Craievich *Phys. Rev. B* **70** (2004) 054106.
- [70] L.E. Brus *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 5566.
- [71] B.G. Potter and J.H. Simmons *Phys. Rev. B* **37(18)** (1988) 10838.
- [72] G.P. Banfi, V. Degiorgio, and B. Speit *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 6925.
- [73] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H.M. Gibbs, Xu Jiajin, K. Kang, S.W. Koch, L.C. Liu, S.H. Risbud, and N. Peyghambarian *Phys. Rev. B* **42(12)** (1990) 7450.
- [74] N.F. Borelli, D.W. Hall, H.J. Holland, and D.W. Smith *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 5399.
- [75] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, and V.D. Petrikov *J. Cryst. Growth* **184/185** (1998) 365.
- [76] E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, N.V. Nikonorov, and A.A. Sitnikova *Phys. Stat. Sol. A* **147** (1995) K65.
- [77] O. Lublinskaya, S. Gurevich, A. Ekimov, I. Kudryavtsev, A. Osinskii, M. Gandais, and Y Wang *J. Cryst. Growth* **184/185** (1998) 360.
- [78] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, A. Olkhovets, V.D. Petikov, and F. Wise *Phys. E* **5** (2000) 157.
- [79] V. Jungnickel and F. Henneberger *J. Lum.* **70** (1996) 238.
- [80] J. Lindhard, V. Nielsen, and M. Scharff *Mat. Fys. Medd. Vid. Selk.* **36(10)** (1968).
- [81] N. Bohr *Mat. Fys. Medd. Vid. Selk.* **18(8)** (1948) 1.
- [82] P.D. Townsend, P.J. Chandler, and L.Zhang. *Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge University Press 1994.

- [83] O.B. Firsov *Sov. Phys. JETP* **5** (1957) 1192.
- [84] O.B. Firsov *Sov. Phys. JETP* **6** (1958) 534.
- [85] J. Lindhard, M. Scharff, and H.E. Schiott *Mat. Fys. Medd. Vid. Selk.* **33(14)** (1963).
- [86] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon press, New York 1985.
- [87] O. Klein and Y. Nishina *Z. Phys.* **52** (1929) 853.
- [88] H. Rothard, C. Caraby, A. Cassimi, B. Gervais, J.P. Grandin, P. Jardin, M. Jung, A. Billebaud, M. Chevallier, K.O. Groeneveld, and R. Maier *Phys. Rev. A* **51(4)** (1995) 3066.
- [89] T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek, and W.E. King *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1930.
- [90] R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3645.
- [91] R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker. *Nuclear tracks in solids. Principles and applications*. University of California Press, Berkeley 1975.
- [92] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde *Phys. Rev. B* **49** (1994) 12457.
- [93] N. Itoh and A.M. Stoneham *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **146** (1998) 362.
- [94] N. Itoh *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **135** (1998) 175.
- [95] E. Dartyge. *Etude de la trace latente d'ions lourds énergétiques dans les silicates par diffusion des rayons X aux petits angles*. PhD thesis Thèse de doctorat d'état, Université Paris XI 1979.
- [96] R.E. Johnson and J. Schou *Mat. Fys. Medd. Vid. Selk.* **43** (1992).
- [97] E. Dartyge and P. Sigmund *Phys. Rev. B* **32(8)** (1985) 5429.
- [98] P.B. Price and R.M. Walker *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3407.
- [99] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde *Phys. Rev. B* **48** (1993) 920.
- [100] E.J. Friebele and D.L. Griscom. *Radiation Effects in GLass*. Academic Press New York 1979.
- [101] D.L. Griscom *J. of Non-Cryst. Solids* **40** (1980) 211.
- [102] R.A. Weeks *J. of Non-Cryst. Solids* **179** (1994) 1.
- [103] R.A.B. Devine *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **91** (1994) 378.
- [104] D.L. Griscom and E.J. Friebele *Phys. Rev. B* **24(8)** (1981) 4896.
- [105] H. Imai, K. Arai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa *Phys. Rev. B* **48(2)** (1993) 3116.
- [106] J. Sheng, K. Kadono, and T. Yazawa *Phys. Chem. Glasses* **43** (2002) 254–9.
- [107] G. Kordas, B. Camara, and H.J. Oel *J. of Non-Cryst. Solids* **50** (1982) 79.
- [108] E. Dooryhee. *Etude par RPE des défauts formés dans SiO₂ par les ions de grande énergie*. PhD thesis Université Paris-Sud 1987.
- [109] B. Boizot. Défauts d'irradiation dans la silice amorphe a-sio₂. Technical report Rapport Bibliographique CEA-R-5749 1997.
- [110] H. Nishikawa, R. Nakamura, R. Tohmon, Y. Ohki, Y. Sakurai, K. Nagasawa, and Y. Hama *Phys. Rev. B* **41(11)** (1990) 7828.

- [111] H. Imai and H. Hirashima *J. of Non-Cryst. Solids* **179** (1994) 202.
- [112] A.V. Amossov and A.O. Rybatovsky *J. of Non-Cryst. Solids* **179** (1994) 226.
- [113] R.A.B. Devine and J. Arndt *Phys. Rev. B* **39(8)** (1989) 5132.
- [114] R.A.B. Devine and J. Arndt *Phys. Rev. B* **42(4)** (1990) 2617.
- [115] K. Arai, H. Imai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa *Phys. Rev. B* **45(18)** (1992) 10818.
- [116] L. Zhang, V.A. Mashkov, and R.G. Leisure *Phys. Rev. Lett.* **74(9)** (1995) 1605.
- [117] L. Zhang, V.A. Mashkov, and R.G. Leisure *Phys. Rev. B* **53(11)** (1996) 7182.
- [118] K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono *Phys. Rev. Lett.* **92(1)** (2004) 015504–1.
- [119] D.L. Griscom *J. of Non-Cryst. Solids* **6** (1971) 275.
- [120] F.L. Galeener, D.B. Kerwin, A.J. Miller, and J.C. Mikkelsen *Phys. Rev. B* **47(13)** (1993) 7760.
- [121] V.A. Mashkov, Wm.R. Austin, L. Zhang, and R.G. Leisure *Phys. Rev. Lett.* **76(6)** (1996) 2926.
- [122] T.E. Tsai, D.L. Griscom, and E.J. Friebele *Phys. Rev. B* **40(9)** (1989) 6374.
- [123] H. Imagawa, T. Arai, H. Hosono, H. Imai, and K. Arai *J. of Non-Cryst. Solids* **179** (1994) 70.
- [124] D.L. Griscom *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **1** (1984) 481.
- [125] G.W. Arnold *Nucl. Sci.* **NS20** (1973) 220.
- [126] H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, H. Imai, and K. Arai *Phys. Rev. B* **44** (1991) 12043.
- [127] M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele, and G.H. Siegel Jr *J. of Non-Cryst. Solids* **32** (1979) 313.
- [128] R.A.B. Devine *J. of Non-Cryst. Solids* **107** (1988) 41.
- [129] H. Hosono, H. Kawazoe, and N. Matsunami *Phys. Rev. Lett.* **80(2)** (1998) 317.
- [130] A. Schluger and E. Stefanovich *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9664.
- [131] R.A.B. Devine *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 563.
- [132] H. Hosono and R.A. Weeks *Phys. Rev. B* **40(15)** (1989) 10543.
- [133] R.A.B. Devine and A. Golanski *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2738.
- [134] R.A.B. Devine and A. Golanski *J. Appl. Phys.* **54(7)** (1983) 3833.
- [135] S. Derryberry, R.A. Weeks, R. Weller, and M. Mendenhall *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **59-60** (1991) 1320.
- [136] H. Hosono *J. of Non-Cryst. Solids* **187** (1995) 457.
- [137] H. Hosono and N. Matsunami *Phys. Rev. B* **48(18)** (1993) 13469.
- [138] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben-Assayag, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, and A. Claberie *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **178** (2001) 17.
- [139] L. Bachmann and B.M. Siegel *Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy* (1960) 157.
- [140] P. Mazzoldi, L. Tramontin, A. Boscolo-Boscoletto, G. Battaglin, and G.W. Arnold *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **80/81** (1993) 1192.
- [141] P. Mazzoldi, G.W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertoncello, and F. Gonella *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **91** (1994) 478.

- [142] G.W. Arnold and F.L. Vook *Radiat. Eff.* **14** (1972) 157.
- [143] D.P. Peters, C. Strohhöfer, M.L. Brongersma, J. van der Elsken, and A. Polman *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **168** (2000) 237.
- [144] J.C. Pivin, G. Roger, M. A. Garcia, F. Singh, and D. K. Avasthi *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **215** (2004) 373.
- [145] R.H. Doremus. *The Vitreous State*. J. D. Mackenzie, London Butter Worths 1962.
- [146] A.A. Ahmed and E.W. Abdallah *Phys. Chem. Glasses* **38** (1997) 42.
- [147] R.H. Dalton U.S. Patent 1943.
- [148] R.H. Dalton U.S. Patent 1947.
- [149] W.H. Armistead Can. Patent 1947.
- [150] A.E. Badger F.A. Hummel *Phys. Rev.* **68** (1945) 231.
- [151] S.D. Stookey *Ind. and Eng. Chem.* **41** (1949) 856.
- [152] R.D. Maurer *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 1.
- [153] U. Kreibig *Appl. Phys.* **10** (1976) 255.
- [154] R. Yokota and H. Imagawa *J. Phys. Soc. Jap.* **23** (1966) 1038.
- [155] R.A. Zhitnikov and N.I. Mel'nikov *Sov. Phys. Sol. State* **10** (1968) 80.
- [156] H. Imagawa *J. of Non-Cryst. Solids* **1** (1969) 335.
- [157] J.C. Pickering and V. Zilio *Eur. Phys. J. D* **13** (2001) 181.
- [158] J. Belloni and M. Mostafavi. *Radiation-induced Metal Clusters Nucleation mechanisms and chemistry*. J. Wiley, VCH 1999.
- [159] N. Dubiel, S. Brunsch, I. Arcon, and R. Frahm *J. Phys. IV France* **7** (1997) C2-1169.
- [160] A. Bishay *J. of Non-Cryst. Solids* **3** (1970) 54.
- [161] W.H. Cooper *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1961) 293.
- [162] R.A. Zhitnikov and D.P. Perehud *Sov. Phys. Sol. State* **17** (1975) 1080.
- [163] N.I. Mel'nikov, D.P. Peregood, and R.A. Zhitnikov *J. of Non-Cryst. Solids* **16** (1974) 195.
- [164] A.V. Dmitryuk, G.O. Karapetyan, and O.A. Yashchurzhinskaya *Sov. Phys. Sol. State* **27** (1985) 1066.
- [165] P. Balaya and C.S. Sunandana *Solid State Ionics* **40/41** (1990) 700.
- [166] G.A. Ozin *Farad. Symp. Roy. Soc. Chem.* **14** (1980) 7.
- [167] W. Harbich, S. Fredrigo, and J. Buttet *Z. Phys. D* **2** (1993) 138.
- [168] J. Belloni, M. Treguer, H. Remita, and R. De Keyzer *Nature* **402** (1999) 865.
- [169] J. Belloni, J. Khatouri, M. Mostafavi, and J. Amblard *AIP Conference Proceedings* **298** (1994) 541.
- [170] J. Belloni *C.R. Physique* **3** (2002) 1.
- [171] A. Barkatt, M. Ottolenghi, and J. Rabani *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 203.
- [172] A. Barkatt, M. Ottolenghi, and J. Rabani *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 2857.
- [173] J. D. Mackenzie. *The Vitreous State*. London Butter Worths 1962.
- [174] A.Ekimov, S. Gurevich, I. Kudriavtsev, O. Lublinskaya, A. Merkulov, A. Osinskii, M. Vatnik, M. Gandais, and Y. Wang *J. Cryst. Growth* **151** (1995) 38.

- [175] C.W. White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Whithrow, D.M. Humbree, D.O. Henderson, A. Ueda, Y.S. Tung, and R. Mu *Mat. Res. Soc. Proc.* **396** (1996) 377.
- [176] S. Boninelli, F. Iacona, C. Bongiorno, G. Franzo, and F. Priolo *Microscopy and Microanalysis* **9** (2003) 206.
- [177] E. Borsella, M.A. Garcia, G. Mattei, C. Maurizio, E. Cattaruzza P. Mazzoldi, F. Gonnella, G. Battaglin, A. Quaranta, and F. D'Acapito *J. Appl. Phys.* **90**(9) (2001) 4467.
- [178] H.H. Andersen and E. Johnson *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **106** (1995) 480.
- [179] S. Hagège and U. Dahmen *Phil. Mag. Lett.* **74**(4) (1996) 259.
- [180] E. Limpert, W.A. Stahel, and M. Abbt *Bioscience* **51** (2001) 341.
- [181] S.K. Friedlander *J. Aerosol Sci.* **2** (1971) 331.
- [182] S.K. Friedlander *J. Aerosol Sci.* **1** (1970) 295.
- [183] R. Jullien *New J. Chem.* **14** (1990) 239.
- [184] M. Smoluchowski *Physik. Zeitschrift* **17** (1916) 557.
- [185] L. Gmachowski *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **176** (2001) 151.
- [186] C.G. Granqvist and R.A. Buhrman *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 2200.
- [187] S. Yatsuya, S. Kasukabe, and R. Uyeda *Jap. J. Appl. Phys.* **12** (1973) 1675.
- [188] J. Söderlund, L.B. Kiss, G.A. Niklasson, and C.G. Granqvist *Phys. Rev. Lett.* **80**(11) (1998) 2386.
- [189] H. Trinkaus and S. Mantl *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **80/81** (1993) 862.
- [190] V.A. Borodin *Physica A* **211** (1994) 279.
- [191] V.A. Borodin, K.H. Heinig, and S. Reiss *Phys. Rev. B* **56**(9) (1997) 5332.
- [192] S. Reiss and K.H. Heinig *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **112** (1996) 223.
- [193] H. Karl, I. Grosshans, W. Attenberger, M. Schmid, and B. Stritzker *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **178** (2001) 126.
- [194] K. Binder and D. Stauffer *Adv. Phys.* **25** (1976) 343.
- [195] D.L. Swift and S.K. Friedlander *J. Colloid Sci.* **19** (1964) 621.
- [196] G.M. Hidy *J. Colloid Sci.* **20** (1965) 123.
- [197] S.K. Friedlander and C.S. Wang *J. Colloid Inter. Sci.* **22** (1966) 126.
- [198] C.E. Shannon *Bell Syst. Tech. J.* **27** (1948) 379–423 and 623–656.
- [199] E.T. Jaynes *Phys. Rev.* **106**(4) (1957) 620.
- [200] E.T. Jaynes *Phys. Rev.* **108**(2) (1957) 171.
- [201] C.S. Wang and S.K. Friedlander *J. Colloid Inter. Sci.* **24** (1967) 170.
- [202] T.M. Cover and J.A. Thomas. *Elements of information theory* chapter 11. John Wiley and Sons, Inc. 1991.
- [203] J.M. Rosen *J. Colloid Inter. Sci.* **99** (1984) 9.
- [204] Y. Wang and N. Herron *J. Chem. Phys.* **91** (1987) 257.
- [205] Y. Wang and N. Herron *J. Chem. Phys.* **92** (1988) 4988.
- [206] Y. Wang and N. Herron *Phys. Rev. B* **42** (1990) 7253.
- [207] Y. Wang and N. Herron *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 525.
- [208] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, and R. Kasowskii *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 7315.

- [209] I. Kang and F.W. Wise *J. Opt. Soc. Am. B* **14** (1997) 1632.
- [210] N.F. Borelli and D.W. Smith *J. of Non-Cryst. Solids* **180** (1994) 25.
- [211] R.S. Kane, R.E. Cohen, and R. Silbey *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 7928.
- [212] A.D. Andreev and A.A. Lipovskii *Phys. Rev. B* **59(23)** (1999) 25402.
- [213] G.E. Tudury, M.V. Marquezini, L.G. Ferreira, L.C. Barbosa, and C.L. Cesar *Phys. Rev. B* **62(11)** (2000) 7357.
- [214] C. Delerue and M. Lannoo. *Nanostructures - Theory and modelling*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 2004.
- [215] V.I. Klimov, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M.G. Bawendi *Phys. Rev. B* **60** (1999) 13740.
- [216] T.W. Roberti, N.J. Cherepy, and J.Z. Zhang *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 2143.
- [217] M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W. L. Wilson, and L.E. Brus *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 946.
- [218] J.E. Bowen Katari, V.L. Colvin, and A.P. Alivisatos *J. Chem. Phys.* **98** (1994) 4109.
- [219] L.R. Beccera, C.B. Murray, R.G. Griffin, and M.G. Bawendi *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 3297.
- [220] S. Pokrant and K.B. Whaley *Eur. Phys. J. D* **6** (1999) 255.
- [221] B.O. Dabbousi, R. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulek, J.R. Heine, H. Matoussi, R. Ober, K.F. Jensen, and M.G. Bawendi *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 9463.
- [222] S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller, and D.S. Chemla *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8113.
- [223] M. Treguer, C. de Cointet, H. Remita, J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, J. Belloni, and R. de Keyser *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4310.
- [224] J.A. Duffy and M.D. Ingram *J. of Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 373.
- [225] J.A. Duffy *Phys. Chem. Glasses* **38(6)** (1997) 289.
- [226] V. Dimitrov and T. Komatsu *Phys. Chem. Glasses* **44(5)** (2003) 357.
- [227] W.A. Weyl and E.G. Marboe. *The Constitution of Glasses*. Interscience, New York 1962.
- [228] A. Matthai, O. Claussen, D. Ehrt, and Ch. Rüssel *Glastechn. Ber.* **71(2)** (1998) 29.
- [229] S.E. Shelby *Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts* ASM International (1996) 191.
- [230] R. Pyare and P. Nath *Glass Tech.* **27(1)** (1986) 21.
- [231] C.J.B. Fincham and F.D. Richardson *Royal Soc. of London Proc.* **A233** (1954) 40.
- [232] M.R. Carroll and M.J. Rutherford *J. Geophys. Res.* **90** (1985) C601.
- [233] A. Ramos, C. Levelut, and J. Petiau *J. of Non-Cryst. Solids* **151** (1992) 13.
- [234] D.G. Galimov, K.D. Tarzimanov, and N.R. Yafaev *Fiz. Khim. Stekla* **3(4)** (1977) 320.
- [235] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, G.B. Balazs, A.L. Fritchman, and C.W. Schreiber *J. Am. Chem. Soc.* **72(9)** (1989) 1680.
- [236] C. Rüssel *Phys. Chem. Glasses* **32(4)** (1991) 138.
- [237] T.B. King and P.J. Koros. *Kinetics of High Temperature Process*. W.D. Kingery Ed., New York :Cambridge 1959.
- [238] H. Wakayabashi and R. Terai *Glass Tech.* **24(6)** (1983) 312.

- [239] F. Fayon, C. Landron, K. Sakurai, C. Bessada, and D. Massiot *J. of Non-Cryst. Solids* **243** (1999) 39.
- [240] P.W. Wang and L. Zhang *J. of Non-Cryst. Solids* **194** (1996) 129.
- [241] V.O. Kabanov, T.M. Podol'skaya, and O.V. Yanush *Glass Phys. Chem.* **22(1)** (1996) 19.
- [242] R. Lindner, W. Hassenteufel, Y. Kotera, and H. Matzke *Z. Phys. Chem.* **23** (1960) 408.
- [243] J.P. De Luca and C.G. Bergeron *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1969) 629.
- [244] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Gersig, I.G. Popovic, and H. Weller *J. Chem. Phys.* **98** (1994) 7665.
- [245] V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, and J.J. Tobin *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2786.
- [246] A.N. Golstein, C.M. Echer, and A.P. Alivisatos *Science* **256** (1992) 1425.
- [247] W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt Saunders, Tokyo 1981.
- [248] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, London 1964.
- [249] A. Kawabata and R. Kubo *J. Phys. Soc. Jap.* **21** (1966) 1765.
- [250] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*. Hermann 1973.
- [251] A. Yariv. *Quantum Electronics*. Wiley, New York 1989.
- [252] E. Rosencher and B. Vinter. *Optoélectronique*. Masson, Paris 1998.
- [253] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley 2004.
- [254] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1995.
- [255] C.J.F. Böttcher. *Theory of Electric Polarization*. Elsevier, Amsterdam 1973.
- [256] W. Ekardt *Phys. Rev. B* **31** (1985) 6360.
- [257] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, and J. Koutecky *Chem. Rev.* **91** (1991) 1035.
- [258] M. Brack *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 677.
- [259] G. Mie *Ann. Phys.* **25** (1908) 377.
- [260] J.A. Stratton. *Electromagnetic Theory*. McGraw-Hill, New York 1941.
- [261] U. Kreibig and P. Zacharias *Z. Phys.* **231** (1970) 128.
- [262] C. Flytzanis, F. Hache, M.C. Klein, D. Ricard, and P. Roussignol *Prog. Optics* **29** (1991) 323.
- [263] H. Ehrenreich and H.R. Philipp *Phys. Rev.* **128** (1962) 1622.
- [264] F. Bassani and G.P. Parravicini. *Electronic States and Optical Transitions in Solids*. Pergamon, London 1975.
- [265] P.O. Nilsson *Sol. State Phys.* **29** (1974) 139.
- [266] D. Huffman. *Optical Effects associated with Small Particles*. ed. by P. Barber and R. Chang, World Scientific, Singapore 1986.
- [267] K. Bennemann and S. Reindl *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984) 278.
- [268] E. David *Z. Phys.* **114** (1939) 389.
- [269] J. Euler *Z. Phys.* **137** (1954) 318.
- [270] U. Kreibig and C.V. Fragstein *Z. Phys.* **224** (1969) 307.

- [271] P. Apell, J. Giraldo, and S. Lundqvist *Phase Trans.* **24-26** (1990) 577.
- [272] B.N.J. Persson and A. Baratoff *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3224.
- [273] R. Ruppini and H. Yatom *Phys. Stat. Sol. B* **74** (1976) 647.
- [274] P. Apell, R. Monreal, and F. Flores *Sol. State Commun.* **52** (1984) 971.
- [275] B.N.J. Persson *Surf. Sci.* **281** (1992) 153.
- [276] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York 1983.
- [277] A. Moussiaux, A. Ronveaux, and A. Lucas *Can. J. Phys.* **55** (1977) 1423.
- [278] A. Henglein, P. Mulvaney, and T. Linnert *Fard. Disc.* **92** (1991) 31.
- [279] A. Henglein, P. Mulvaney, T. Linnert, and A. Holzwarth *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2411.
- [280] G. L  v  que, C.G. Olson, and D.W. Lynch *Phys. Rev. B* **24** (1983) 4654.
- [281] P. Winsemius, F. van Kampen, H.P. Lengkeek, and C.G. van Went *J. Phys. F* **6** (1976) 1583.
- [282] P.B. Johnson and R.W. Christy *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370.
- [283] D.W. Lynch and W.R. Hunter. *Handbook of Optical Constants of Solids* chapter Optical constants of Solids. Edited by E.D. Palik, Academic Press Inc., London 1985.
- [284] Y. Moriya *J. of Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 233.
- [285] Al.L. Efros and A.L. Efros *Soviet. Phys. Semicond.* **16** (1982) 772.
- [286] A.L. Efros and A.V. Rodina *Phys. Rev. B* **47(15)** (1993) 10005.
- [287] Y. Kayanuma and H. Momiji *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10261.
- [288] D.B. Tran Thoai, Y.Z. Hu, and S.W. Koch *Phys. Rev. B* **42** (1990) 11261.
- [289] Y. Nosaka *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403.
- [290] N.A. Efremov *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5054.
- [291] L.E. Brus and S.I. Pokutnii *Sov. Phys. Sol. State* **32** (1990) 955.
- [292] L. Banyai, P. Gilliot, Y.Z. Hu, and S.W. Koch *Phys. Rev. B* **45** (1992) 14136.
- [293] L.E. Brus *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403.
- [294] Y. Kayanuma *Sol. State Commun.* **59** (1986) 405.
- [295] J.M. Luttinger and W. Kohn *Phys. Rev.* **97** (1955) 869.
- [296] A. Baldereshi and O.N. lipari *Phys. Rev. B* **8** (1973) 2697.
- [297] I.M. Tsidilkovskii. *Band Structure of Semiconductor*. Nauka, Moscow 1978.
- [298] A.D. Yoffe *Adv. Phys.* **42** (1993) no. 2 173.
- [299] G.T. Einevoll *Phys. Rev. B* **45** (1992) 3410.
- [300] M.V. Rama Krishna and R.A. Friesner *Phys. Rev. Lett.* **67** (1990) 629.
- [301] M.V. Rama Krishna and R.A. Friesner *J. Chem. Phys.* **95** (1990) 8309.
- [302] P.E. Lippens and M. Lannoo *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10935.
- [303] P.E. Lippens and M. Lannoo *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6079.
- [304] P.E. Lippens and M. Lannoo *Semincond. Sci. and Tech.* **6** (1991) A157.
- [305] J.M. Gérard and B. Gayral *J. Lightwave Technol.* **17** (1999) 2089.
- [306] B. Gayral, J.M. Gérard, A. Lemaitre, C. Dupuis, L. Manin, and J.L. Pelouard *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1908.

- [307] Y. Kayanuma *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9797.
- [308] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, and Al.L. Efros *J. Opt. Soc. Am. B* **10** (1993) 100.
- [309] J. Chaumont, F. Lalu, and M. Salomé *Nucl. Inst. and Meth.* **189** (1981) 193.
- [310] E. Cottureau, J. Camplan, J. Chaumont, and R. Meunier *Materials Science and Engineering B* **2** (1989) 217.
- [311] E. Cottureau, J. Camplan, J. Chaumont, R. Meunier, and H. Bernas *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **45** (1990) 293.
- [312] H. Bernas, J. Chaumont, E. Cottureau, G. Moroy, C. Clerc O. Kaitasov, D. Ledu, and M. Salomé *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **62** (1992) 416.

SYNTHÈSE ASSISTÉE PAR FAISCEAUX D'IONS D'AGRÉGATS DANS LES VERRES (ARGENT ET CHALCOGÉNURES DE PLOMB)

Résumé : La synthèse dans un verre d'agrégats métalliques ou semiconducteurs permet l'étude de leurs propriétés intrinsèques et la réalisation de dispositifs pour l'optoélectronique. L'implantation ionique permet en principe de s'affranchir des limites de solubilité, mais permet-elle un contrôle de la densité, la taille moyenne et de la distribution de tailles des agrégats réalisés ? Nous avons étudié les effets de l'implantation : écart à l'équilibre thermodynamique, et dépôt d'énergie générateur de porteurs (électrons et trous) chargés. Nous montrons l'importance de l'oxydoréduction due au passage et à l'arrêt des ions, et faisons varier la densité d'énergie déposée pour induire des conditions réductrices favorables à la précipitation d'agrégats métalliques. Le mécanisme d'agrégation de *Ag* dans le verre est analogue à celui de la photographie. Nous avons ensuite étudié la croissance d'agrégats de semiconducteurs composés - les chalcogénures de plomb (*PbS*, *PbSe*, *PbTe*), aux propriétés optiques intéressantes. Nous mettons en évidence les effets complexes de la chimie redox des chalcogènes, et leur lien avec la perte de contrôle de la croissance d'agrégats synthétisés après implantation séquentielle de *Pb* et *S*. Nous développons une nouvelle synthèse contrôlée d'agrégats de *PbS* consistant, avant recuit, à implanter du soufre dans des verres au *Pb*. Le choix de la composition du verre permet de contrôler la croissance, et l'implantation de *S* permet d'atteindre des fractions volumiques importantes. Les propriétés d'émission optique de ces agrégats dans l'infrarouge (vers $1,5\ \mu m$) font apparaître une section efficace d'excitation très importante et l'existence d'un niveau d'"exciton noir".

ION BEAM ASSISTED SYNTHESIS OF NANOCRYSTALS IN GLASSES (SILVER AND LEAD CHALCOGENIDES)

Abstract : This work deals with the interest in ion beams for controlling nanocrystals synthesis in glasses. We show two different ways to reach this aim, insisting on importance of redox phenomena induced by the penetration and implantation of ions in glasses. We first show that we can use the great energy density deposited by the ions to tailor reducing conditions, favorable to metallic nanocrystal precipitation. In particular, we show that microscopic mechanism of radiation induced silver precipitation in glasses are analogous to the ones of classical photography. Ion beams can also be used to overcome supersaturation of elements in a given matrix. In this work, we synthesized lead chalcogenide nanocrystals (*PbS*, *PbSe*, *PbTe*) whose optical properties are interesting for telecom applications. We demonstrate the influence of complex chalcogenide chemistry in oxide glasses, and its relationship with the observed loss of growth control when nanocrystals are synthesized by sequential implantation of *Pb* and *S* in pure silica. As a consequence of this understanding, we demonstrate a novel and controlled synthesis of *PbS* nanocrystals, consisting in implanting sulfur into a *Pb*-containing glass, before annealing. Choice of glass composition provides a better control of precipitation physico-chemistry, whereas use of implantation allows high nanocrystal volume fractions to be reached. Our study of IR emission properties of these nanocrystals shows a very high excitation cross section, and evidence for a dark exciton emitting level.